

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-370310

(P 2 0 0 2 - 3 7 0 3 1 0 A)

(43) 公開日 平成14年12月24日 (2002. 12. 24)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
B32B 15/08		B32B 15/08	R 4D075
B05D 7/24	302	B05D 7/24	X 4F100
B32B 9/00		B32B 9/00	A
27/34		27/34	

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全17頁)

(21) 出願番号 特願2002-76089 (P 2002-76089)
(22) 出願日 平成14年3月19日 (2002. 3. 19)
(31) 優先権主張番号 特願2001-80471 (P 2001-80471)
(32) 優先日 平成13年3月21日 (2001. 3. 21)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000173751
財団法人川村理化学研究所
千葉県佐倉市坂戸631番地
(72) 発明者 加藤 慎治
千葉県佐倉市大崎台3-4-5
(72) 発明者 朴 鐘震
千葉県四街道市めいわ3-23-16
(74) 代理人 100088764
弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー薄膜を有する基材、及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い結合安定性と優れた平坦性を持つポリマー薄膜を有する基材とナノメートル単位で膜厚を制御できる該ポリマー薄膜を有する基材の簡便な製造方法を提供する。

【解決手段】 イミド結合又はアミド結合を形成し得る官能基を有するカップリング剤を基材表面に結合させ、次に該カップリング剤が有する官能基とイミド結合またはアミド結合を形成し得る官能基又は構造単位を有するポリマー (A) を該基材に接触させてポリマー (A) をカップリング剤に化学吸着させ、次いで該ポリマー

(A) が有する官能基または構造単位とイミド結合又はアミド結合を形成し得る官能基を2つ以上有する化合物 (B) をポリマー (A) に化学吸着させた後、基材を加熱してイミド結合またはアミド結合を形成させる。これらの工程を1回以上繰り返す、ポリマー薄膜を有する基材の製造方法、及び共有結合により結合されたポリマー薄膜を有する基材。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) イミド結合またはアミド結合を形成し得る1種類の官能基を有するカップリング剤を基材表面に接触させてカップリング剤を基材表面に結合させる工程、

(2) 基材に結合した前記カップリング剤が有する官能基とイミド結合またはアミド結合を形成し得る1種類の官能基を2つ以上有するか、またはイミド結合またはアミド結合を形成し得る1種類の構造単位を1つ以上有するポリマー(A)の溶液に前記基材を接触させ、ポリマー(A)を前記基材に結合したカップリング剤に化学吸着させる工程、

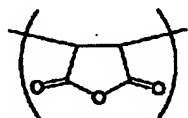
(3) ポリマー(A)が化学吸着した前記基材に、ポリマー(A)が有する1種類の官能基または構造単位とイミド結合またはアミド結合を形成し得る1種類の官能基を2つ以上有する化合物(B)の溶液を接触させ、ポリマー(A)に化合物(B)を化学吸着させる工程、

(4) 前記基材を加熱してイミド結合またはアミド結合を形成させる工程および

(5) 前記基材に(2)から(4)までの工程を1回以上繰り返すことを特徴とするポリマー薄膜を有する基材の製造方法。

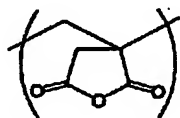
【請求項2】 イミド結合またはアミド結合を形成し得る官能基がアミノ基またはカルボキシル基であり、イミド結合またはアミド結合を形成し得る構造単位が一般式(I)

【化1】



または、一般式(II)

【化2】



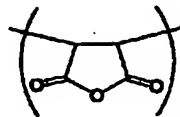
で示される環状カルボン酸無水物単位である請求項1に記載のポリマー薄膜を有する基材の製造方法。

【請求項3】 ポリマー(A)が、マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、イタコン酸およびイタコン酸モノアルキルエステルからなる群から選ばれる1つ以上を重合成分としてなるカルボキシル基を有するポリマー、または該重合成分と共重合可能なモノマーとのカルボキシル基を有するコポリマーである請求項1に記載のポリマー薄膜を有する基材の製造方法。

【請求項4】 ポリマー(A)が、一般式(II)

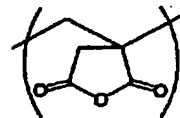
【化3】

2



または、一般式(II)

【化4】



で示される環状カルボン酸無水物単位を有するポリマー、またはそれと共重合可能なモノマーとのコポリマーである請求項1に記載のポリマー薄膜を有する基材の製造方法。

【請求項5】 ポリマー(A)が、アリルアミンと4-ビニルアニリンの少なくとも1つを重合成分としてなるアミノ基を有するポリマー、該重合成分と共重合可能なモノマーとのアミノ基を有するコポリマーまたはポリエチレンイミンである請求項1に記載のポリマー薄膜を有する基材の製造方法。

【請求項6】 化合物(B)が、エチレンジアミン、トランス-1, 4-シクロヘキサンジアミン、ポリアリルアミン、コハク酸およびトランス-1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸からなる群から選ばれる1つである請求項1に記載のポリマー薄膜を有する基材の製造方法。

【請求項7】 基材が、少なくともカップリング剤と接触させる面が、Au、Ag、Cu及びPtからなる群から選ばれる金属、または、SiO₂、Al₂O₃、InO₃、SnO₂、ZrO₂、TiO₂及びHfO₂からなる群から選ばれる金属酸化物で被覆されている基材である請求項1に記載のポリマー薄膜を有する基材の製造方法。

【請求項8】 2回目以後の(2)の工程において、繰り返し回毎に、同一又は異なるポリマー(A)の溶液に基材を接触させる請求項1に記載のポリマー薄膜を有する基材の製造方法。

【請求項9】 基材を加熱してイミド結合またはアミド結合を形成させる(4)の工程を行うことなく、(2)と(3)の工程を1回以上繰り返し、その後、該基材を加熱処理する請求項1に記載のポリマー薄膜を有する基材の製造方法。

【請求項10】 Au、Ag、Cu、Ptからなる群から選ばれる金属、またはSiO₂、Al₂O₃、InO₃、SnO₂、ZrO₂、TiO₂及びHfO₂からなる群から選ばれる金属酸化物で表面が被覆されているガラス、石英または樹脂からなる基材上にアミノ基またはカルボキシル基を有するカップリング剤が結合しており、前記カップリング剤の官能基とイミド結合またはアミド結合を形成して結合されているポリマー(A)と、前記ポリマー(A)の未反応の官能基または構造単位と、エチレンジアミン、トランス-1, 4-シクロヘキサンジアミン、

ポリアリルアミン、コハク酸またはトランス-1, 4-シクロヘキサジカルボン酸からなる群から選ばれる化合物 (B) とがイミド結合またはアミド結合を形成して結合されており、

さらに前記化合物 (B) の未反応の官能基が前記ポリマー (A) と同種もしくは異種のポリマー (A) とイミド結合またはアミド結合を形成して結合され、該ポリマー (A) の未反応の官能基または構造単位が前記化合物 (B) と同種もしくは異種の化合物 (B) とイミド結合またはアミド結合を形成して結合されている 1 種以上のポリマー (A) と 1 種以上の化合物 (B) とがイミド結合またはアミド結合を形成して結合された複数の繰り返りからなるポリマー薄膜を有する基材。

【請求項 11】 ポリマー (A) が、マレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマー、マレイン酸とメチルビニルエーテルとの交互コポリマー、マレイン酸とスチレンとの交互コポリマー、マレイン酸無水物とスチレンとの交互コポリマー、イタコン酸無水物とスチレンとの交互コポリマー、ポリアリルアミン、エチレンイミン 4-ビニルアニリンとスチレンとのコポリマーからなる群から選ばれる請求項 10 に記載のポリマー薄膜を有する基材。

【請求項 12】 カップリング剤が 3-アミノプロピルトリメトキシシラン、シスタミンまたは 3-メルカプトプロピオン酸である請求項 10 に記載のポリマー薄膜を有する基材。

【請求項 13】 請求項 1~9 のいずれか一つに記載の製造方法により得られる共有結合により結合されたポリマー薄膜を有する基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリマー薄膜を有する基材、及びその製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、光機能性膜、光・電子素子、分離膜などの広い分野で有用な、安定性の高いポリマー薄膜を有する基材、及びナノメートル単位で膜厚を制御できる該ポリマー薄膜を有する基材の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、ナノメートルオーダーの膜厚を有するポリマー薄膜で修飾された基材の開発に関して、多方面で活発に研究が展開されている。その応用分野は、触媒、物質分離、センサー技術、エレクトロオプティク技術、フォトニック技術と広範囲に及んでいる。

【0003】 従来、ナノメートルレベルで膜厚や組成が制御されたポリマー薄膜を有する基材の製造方法としては、両親媒性を付与したポリマー又はモノマーを用いて行うラングミュア-ブロッジェット (LB) 法が多用されている (例えば、特開平 6-32913 号公報、特開 2000-143831 号公報)。

【0004】 例えば、長鎖アルキル基等の疎水性部位を

有する親水性ポリマーの単分子膜を水面上に形成させ、それを繰り返し基材上に移し取るにより、比較的簡便にポリマー薄膜を有する基材を得ることができる。又は、両親媒性モノマーの単分子膜を水面上に形成させ、それを繰り返し基材上に移し取り、更に重合することにより、比較的簡便にポリマー薄膜を有する基材を得ることができる。

【0005】 しかしながら、厚み精度の良好な薄膜を得るためには、高価で比較的大がかりな LB 膜製造装置が必要である。また、得られたポリマー多層薄膜の各層は、単に物理吸着に基づいて積層されているために、ポリマー薄膜の安定性は必ずしも高くない。

【0006】 一方、固体表面に化学吸着可能な官能基を有するモノマー又は重合開始剤を基材上に固定し、それらを利用して重合反応を行うことにより、安定なポリマー薄膜を基材上に形成する方法が「ポリマーブラシ」の分野で研究が行われている (特開平 5-17595 号公報、特開 2000-143705 号公報)。

【0007】 例えば、アルコキシシリル基やメルカプト基等の官能基を持つモノマー又は重合開始剤を適当な溶媒に溶解させ、それに基材を浸漬させることにより、モノマー又は重合開始剤を基材表面に固定し、次に該基材をモノマー又はモノマーと重合開始剤を含む溶液に浸漬させ重合させることにより、ポリマー薄膜を有する基材を得ることができる。これらは高い膜安定性を提供し得るが、基材上における逐次重合反応に基づいたポリマー薄膜形成であるため、分子レベルにおける膜厚や組成の制御に関して、必ずしも有利な方法とは言い難い。

【0008】 近年、荷電を有するポリマー [以下、「ポリマー電解質」という] を、反対荷電を有するポリマー電解質と交互に基材上に積層させ、ポリマー薄膜を有する基材を製造する方法が提案されている (例えば、特開平 10-167707 号公報、「プログレス・オブ・コロイド・アンド・ポリマー・サイエンス (Prog. Colloid Polym. Sci.) 89 巻、160 頁、1992 年)。

【0009】 例えば、ポリ (4-スチレンスルホン酸ナトリウム) 等のアニオン性ポリマー電解質を含有する溶液に、カチオン性処理を施した基材を浸漬させ、次いで、該基材をポリアリルアミン塩酸塩等のカチオン性ポリマー電解質に浸漬させ、これらの工程を繰り返し行うことにより、アニオン性ポリマー電解質とカチオン性ポリマー電解質が交互に積層された薄膜を基材上に作製することができる。

【0010】 この方法は、簡便に、且つ短時間でポリマー多層薄膜を作製できるが、層間の連結がイオン相互作用に依っているため、安定性は必ずしも高くない。最近、電子供与性基と電子受容性基をそれぞれ持つポリマーを、電荷移動相互作用を利用して交互に積層させ、ポリマー薄膜を有する基材を製造する方法も提案されている (特開平 10-244616 号公報)。しかしなが

ら、この方法も非共有結合によりポリマー薄膜が形成されているため、上記した他の方法と同様に安定性が低い欠点を有している。

【0011】一方、本発明者らは、マレイン酸モノアルキルエステルとアルキルビニルエーテルの交互コポリマーが、アミノ基を有するカップリング剤を結合した基材表面にイミド結合を介して、安定なポリマー薄膜を形成し得ることを見出した(特開平10-120790号公報)。しかし、該ポリマー薄膜の膜厚は約3nmと薄いものであり、厚い膜厚のポリマーを積層したポリマー薄膜の形成手段や該ポリマー薄膜膜厚の制御手段は見出されていなかった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、高い結合安定性と優れた平坦性を持つポリマー薄膜を有する基材とナノメートル単位で膜厚を制御できる該ポリマー薄膜を有する基材の簡便な製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、高い結合安定性を有し、且つナノメートルレベルで膜厚や組成を制御できるポリマー薄膜を有する基材を簡便に製造するためには、化学吸着等の方法により、分子レベルにおいて基材上にポリマーを積層させ、次いで該ポリマー間の相互作用を共有結合等の強固な結合へ変換することであると考えた。

【0014】本発明者らは、基材表面にアミノ基またはカルボキシル基などのアミド結合またはイミド結合を形成しうる官能基を有するカップリング剤を接触させ、次いで該基材を前記官能基とアミノ基またはカルボキシル基などのアミド結合またはイミド結合を形成しうる官能基を各々2個以上有するポリマー(A)の溶液に接触させ、該基材にポリマー(A)を吸着させ、更に該基材をアミノ基またはカルボキシル基などのアミド結合またはイミド結合を形成しうる官能基を各々2個以上有する化合物(B)の溶液に接触させ、次いで直ちに、もしくはこれらを更に1回以上繰り返した後に、基材を加熱処理することにより、基材に接触・吸着させていたポリマーを互いにアミドまたはイミド結合で結合させることにより基材上に強固な共有結合で形成されたポリマー薄膜を有する基材を形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】即ち、本発明は、(1)イミド結合またはアミド結合を形成し得る1種類の官能基を有するカップリング剤を基材表面に接触させてカップリング剤を基材表面に結合させる工程、(2)基材に結合した前記カップリング剤が有する官能基とイミド結合またはアミド結合を形成し得る1種類の官能基を2つ以上有するか、またはイミド結合またはアミド結合を形成し得る1種類の構造単位を1つ以上有するポリマー(A)の溶液に前記

基材を接触させ、ポリマー(A)を前記基材に結合したカップリング剤に化学吸着させる工程、

【0016】(3)ポリマー(A)が化学吸着した前記基材に、ポリマー(A)が有する1種類の官能基または構造単位とイミド結合またはアミド結合を形成し得る1種類の官能基を2つ以上有する化合物(B)の溶液を接触させ、ポリマー(A)に化合物(B)を化学吸着させる工程、(4)前記基材を加熱してイミド結合またはアミド結合を形成させる工程および(5)前記基材に

(2)から(4)までの工程を1回以上繰り返すことを特徴とするポリマー薄膜を有する基材の製造方法を提供する。

【0017】また本発明は、Au、Ag、Cu、Ptからなる群から選ばれる金属、または SiO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 及び HfO_2 からなる群から選ばれる金属酸化物で表面が被覆されているガラス、石英または樹脂からなる基材上にアミノ基またはカルボキシル基を有するカップリング剤が結合しており、前記カップリング剤の官能基とイミド結合またはアミド結合を形成して結合されているポリマー(A)と、前記ポリマー(A)の未反応の官能基または構造単位と、エチレンジアミン、トランス-1,4-シクロヘキサジエン、ポリアリルアミン、コハク酸またはトランス-1,4-シクロヘキサジカルボン酸からなる群から選ばれる化合物(B)とがイミド結合またはアミド結合を形成して結合されており、さらに前記化合物

(B)の未反応の官能基が前記ポリマー(A)と同種もしくは異種のポリマー(A)とイミド結合またはアミド結合を形成して結合され、該ポリマー(A)の未反応の官能基または構造単位が前記化合物(B)と同種もしくは異種の化合物(B)とイミド結合またはアミド結合を形成して結合されている1種以上のポリマー(A)と1種以上の化合物(B)とがイミド結合またはアミド結合を形成して結合された複数の繰り返しからなるポリマー薄膜を有する基材を提供する。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態について以下に詳細に説明する。本発明のポリマー薄膜を有する基材に使用する基材は、該基材をイミド結合またはアミド結合を形成し得る官能基を有するカップリング剤と接触させて、これらのカップリング剤を該基材表面に結合させることができるものであれば、特に制限なく用いることができる。より具体的にはガラス、金属または樹脂製の基材を用いることができる。

【0019】中でも、少なくとも後述するカップリング剤と接触させる面がAu、Ag、CuおよびPtからなる群から選ばれる金属、または SiO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 および HfO_2 からなる群から選ばれる金属酸化物で被覆されている基材が、該表面にカップリング剤が結合しやすいことから好まし

い。

【0020】次に、イミド結合またはアミド結合を形成し得る官能基を有するカップリング剤について説明する。本発明に用いるイミド結合またはアミド結合を形成し得る官能基を有するカップリング剤は、1分子中に使用する基材表面に共有結合で結合できる官能基と、アミノ基またはカルボキシル基などのイミド結合またはアミド結合を形成しうる官能基を併せ持つ化合物であれば、特に制限なく用いることができる。

【0021】具体的には、表面がAu、Ag、CuおよびPtからなる群から選ばれる金属を有する基材に使用できるカップリング剤としては、例えば、アミノ基またはカルボキシル基を有する硫黄化合物が挙げられる。

【0022】一般に、表面がAu、Ag、CuおよびPtからなる群から選ばれる金属を有する基材を、この基材の表面に活性な硫黄化合物の溶液に浸漬すると、該硫黄含有基が基材表面と化学結合し、基材表面に安定な単分子膜層を形成することが知られている[エー・ウルマン(A. Ulman)著「ラングミュア・プロジェクト法から自己組織化までの有機超薄膜への入門(An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly)」(アカデミック・プレス社(Academic Press Inc.)ボストン、1991年)]。

【0023】アミノ基またはカルボキシル基を有する硫黄化合物としては、例えば、2-アミノエチルメルカプタン、3-アミノプロピルメルカプタン、4-アミノブチルメルカプタン、6-アミノヘキシルメルカプタン、12-アミノドデシルメルカプタン、4-アミノチオフェノールなどのアミノ基を有するメルカプタン、2, 2'-ジアミノエチルスルフィドなどのアミノ基を有するスルフィド化合物、シスタミンなどのアミノ基を有するジスルフィド化合物、

【0024】3-メルカプトプロピオン酸、4-メルカプトブタン酸、6-メルカプトヘキサン酸、8-メルカプトオクタン酸、10-メルカプトデカン酸、12-メルカプトドデカン酸、16-メルカプトヘキサデカン酸、18-メルカプトオクタデカン酸などのカルボキシル基を有するメルカプタン、

【0025】2, 2'-ジカルボキシエチルジスルフィド、5, 5'-ジカルボキシペンチルジスルフィド、1, 1, 1'-ジカルボキシウンデシルジスルフィド、リボ酸などのカルボキシル基を有するジスルフィド化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0026】アミノ基またはカルボキシル基を有する硫黄化合物を用いて基材を処理するには、例えば、当該化合物のいずれか1つを溶媒に溶解させ、その溶液に基材を接触させた後、基材を引き上げ該化合物が溶解する溶媒で洗浄する方法が挙げられる。

【0027】アミノ基またはカルボキシル基を有する硫

黄化合物を溶解させる溶媒としては、例えば、メタノール、2-プロパノールの如きアルコール系化合物；アセトン、2-ブタノンの如きケトン系化合物；ヘキサン、ヘキサデカンの如き脂肪族炭化水素；トルエン、キシレンの如き芳香族炭化水素；

【0028】塩化メチレン、1, 1, 2-トリクロロエタンの如きハロゲン化炭化水素；テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサンの如きエーテル系化合物、及びこれらの混合物などが挙げられるが、これらの溶媒に限定されるものではなく、硫黄含有基やアミノ基またはカルボキシル基と反応しない溶媒であれば使用できる。

【0029】アミノ基またはカルボキシル基を有する硫黄化合物の溶液中の濃度は、通常、0.001ミリモル/リットル～5モル/リットルであり、0.1～100ミリモル/リットルが好ましい。該濃度が0.001ミリモル/リットルよりも薄い場合、反応の進行に長時間を要する傾向にある。

【0030】アミノ基またはカルボキシル基を有する硫黄化合物の溶液による処理温度は、10～120℃が好ましく、15～80℃が特に好ましい。該溶液による処理時間は、通常、1分間～24時間であるが、一般に処理温度が低いと長い処理時間を要するので、処理時間が30分間～6時間になるよう処理温度を調製することが好ましい。

【0031】アミノ基またはカルボキシル基を有する硫黄化合物の溶液から基材を分離した後の洗浄操作は、未反応の硫黄化合物を除去するために重要である。この洗浄での溶媒は、該硫黄化合物を溶解することができる上記の溶媒を用いることができる。乾燥方法は、特に制限がなく、10～100℃で減圧条件にて行ってもよいし、また、空気、窒素、アルゴン等のガスブローにて行ってもよい。

【0032】次に、表面がSiO₂、Al₂O₃、InO₃、SnO₂、ZrO₂、TiO₂及びHfO₂からなる群から選ばれる金属酸化物を有する基材に使用できるカップリング剤としては、例えば、アミノ基またはカルボキシル基を有するアルコキシシランまたはハロゲン化シラン(以下、末端にアミノ基またはカルボキシル基を有するシラン化合物と略称する)が挙げられる。

【0033】一般に、表面に金属酸化物を有する基材を上述の如きシラン化合物の溶液に浸漬すると、該シラン化合物中のシリル基が基材表面と化学結合し、基材表面に安定な単分子膜層を形成することが知られている。

【0034】本発明に用いるアミノ基またはカルボキシル基を有するシラン化合物は、例えば、3-アミノプロピルトリクロロシラン、3-アミノプロピルメチルジクロロシラン、3-アミノプロピルジメチルクロロシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルメトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルメトキシシラン、

【0035】3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、6-アミノヘキシルトリクロロシラン、6-アミノヘキシルトリメトキシシラン、6-アミノヘキシルトリエトキシシラン、11-アミノウンデシルトリクロロシラン、11-アミノウンデシルトリメトキシシラン、11-アミノウンデシルトリエトキシシランなどのアミノ基を有するアルコキシシランまたはハロゲン化シラン、

【0036】3-トリメトキシシリルプロピオン酸、3-トリエトキシシリルプロピオン酸、4-トリメトキシシリルブタン酸、4-トリエトキシシリルブタン酸、6-トリメトキシシリルヘキサン酸、6-トリエトキシシリルヘキサン酸、12-トリメトキシシリルドデカン酸、12-トリエトキシシリルドデカン酸などのカルボキシル基を有するアルコキシシランが挙げられる。

【0037】これらのアミノ基またはカルボキシル基を有するシラン化合物を用いて基材を処理する方法としては、例えば、これらの化合物のいずれか1つを溶媒に溶解させ、その溶液に基材を接触させた後、基材を引き上げ、該化合物が溶解する溶媒で洗浄する方法が挙げられる。

【0038】これらのシラン化合物を溶解させる溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘキサデカンの如き脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンの如き芳香族炭化水素；塩化メチレン、1, 1, 2-トリクロロエタンの如きハロゲン化炭化水素；テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサンの如きエーテル系化合物などが挙げられる。

【0039】しかし、これらの溶媒に限定されるものではなく、水酸基あるいはカルボニル基を有しない溶媒、及びアミノ基又はカルボキシル基と反応しない溶媒であれば使用できる。但し、アルコキシ基と結合したケイ素原子を有する化合物を用いる場合は、メタノール、プロパノールの如きアルコール系化合物；アセトン、2-ブタノンの如きケトン系化合物及びこれらの混合溶媒を用いることができる。

【0040】アミノ基またはカルボキシル基を有するシラン化合物の溶液中の濃度には、0.001ミリモル/リットル～5モル/リットルであり、0.1～100ミリモル/リットルの範囲が好ましい。アミノ基またはカルボキシル基を有するシラン化合物の溶液中の濃度が、0.001ミリモル/リットルよりも薄いと、反応の進行に長時間を要する傾向にある。

【0041】アミノ基またはカルボキシル基を有するシラン化合物の溶液を用いた処理温度は、通常、10～120℃であり、15～80℃好ましい。処理時間は特に制限はないが、当該処理の時間は、1分間～24時間の範囲が好ましく、30分間～6時間の範囲がより好ましい。

【0042】アミノ基またはカルボキシル基を有するシラン化合物の溶液から基材を分離した後の洗浄操作は、未反応のシラン化合物を除去するために重要で、洗浄溶媒としては、アミノ基またはカルボキシル基を有するシラン化合物を溶解することができる上記の溶媒を用いることができる。また、処理後の基材を加熱処理することは、シラン化合物での処理を完全にするために有効である。この加熱処理温度は、50～200℃の範囲が好ましく、50～120℃の範囲がより好ましい。

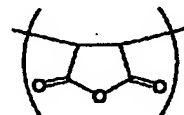
【0043】このようにして、イミド結合またはアミド結合を形成し得る1種類の官能基を有するカップリング剤を基材表面に接触させ、基材表面にカップリング剤を結合させる。

【0044】次に、基材に結合したカップリング剤が有する官能基とイミド結合またはアミド結合を形成し得る1種類の官能基を2つ以上有するか、またはイミド結合またはアミド結合を形成し得る1種類の構造単位を1つ以上有するポリマー(A)の溶液に前記基材を接触させ、ポリマー(A)を前記基材に化学吸着させる方法について説明する。

【0045】基材に結合したカップリング剤が有する官能基とイミド結合またはアミド結合を形成し得る1種類の官能基を2つ以上有するポリマー(A)を基材表面に化学吸着させる方法としては、アミノ基またはカルボキシル基のいずれかを2個以上有するポリマー(A)の溶液に基材を接触させた後、基材を引き上げ、ポリマー(A)が溶解する溶媒で洗浄し、次いで、乾燥させる方法が挙げられる。

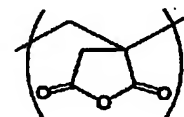
【0046】基材に結合したカップリング剤が有する官能基とイミド結合またはアミド結合を形成し得る1種類の結合単位を1つ以上有するポリマー(A)を基材表面に化学吸着させる方法としては、一般式(I)

【化5】



または、一般式(II)

【化6】



で示される環状カルボン酸無水物単位を含む結合単位を各々1個以上有するポリマー(A)を溶媒に溶解させ、その溶液に基材を接触させた後、基材を引き上げ、ポリマー(A)が溶解する溶媒で洗浄し、次いで、乾燥させる方法が挙げられる。

【0047】この操作により、ポリマー(A)は、静電相互作用、双極性の相互作用又は共有結合を介して、基

材表面に結合したアミノ基またはカルボキシル基を有するカップリング剤に化学吸着させることができる。

【0048】本発明に使用するポリマー(A)は、1分子中にアミノ基またはカルボキシル基を各々2つ以上有しているか、または、1分子中に一般式(I)又は一般式(II)で示される環状カルボン酸無水物単位などの結合単位を各々1つ以上有していれば、特に制限なく用いることができる。用いるポリマー(A)は、ポリマーの側鎖に多数の上記官能基または結合単位を有するポリマーが好ましい。

【0049】効率よくポリマー薄膜を形成するためには、ポリマー1分子中に上記官能基の数が5~500あることが好ましく、中でも10~100あることがより好ましく、また、ポリマー1分子中に上記結合単位の数が3~250あることが好ましく、中でも5~50あることがより好ましい。また、ポリマー(A)の分子量は特に制限されないが、500~100万の範囲が好ましく、1000~10万の範囲が特に好ましい。

【0050】ポリマー薄膜を作製する上で、ポリマー(A)は柔軟性の高い分子構造を有することが好ましく、特に、重合性不飽和二重結合を有するモノマー、例えば、(メタ)アクリロイル基、ビニル基またはアリル基を有するモノマー、もしくは一般式(I)または一般式(II)で示される構造単位を有するモノマーから合成されるポリマーが好ましい。

【0051】これらのモノマーを例示すると、アリルアミン、N-メチルアリルアミン、N-アリルシクロペンチルアミン、N-アリルシクロヘキシルアミン、3-アミノ-1-プロピルビニルエーテル、N-アリルアニリン、4-ビニルアニリンなどのアミノ基を1つ含むモノマー、ジアリルアミン、トリアリルアミン等のアミノ基を複数含むモノマー、

【0052】(メタ)アクリル酸、クロトン酸、トランス-2-ペンテン酸、トランス-2-メチル-2-ペンテン酸、4-ビニル安息香酸などのカルボキシル基を1つ含むモノマー、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、ジメチルマレイン酸などのカルボキシル基を2つ含むモノマー及びそれらのモノアルキルエステル、及び、イタコン酸無水物、マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物およびジメチルマレイン酸無水物などのカルボン酸無水物モノマーなどが挙げられる。

【0053】これらのなかでも、アリルアミン、4-ビニルピリジン、マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、マレイン酸無水物、イタコン酸、イタコン酸モノアルキルエステルおよびイタコン酸無水物が好ましく用いられる。また、ポリエチレンジイミンも好ましく用いることができる。

【0054】本発明に用いるポリマー(A)は、上記モノマーから選ばれるモノマーのホモポリマー、又はそれ

らと共重合可能なモノマーとのコポリマーのいずれであってもよい。それらと共重合可能なモノマーは、生成するコポリマーが1分子中に上記の官能基を2つ以上、または上記の結合単位を1つ以上有していれば、特に制限されないが、柔軟性の高い分子構造を有するポリマーであることが好ましく、特に重合性不飽和二重結合を有するモノマー、例えば、(メタ)アクリロイル基、ビニル基またはアリル基を有するモノマーが好ましく用いられる。

10 【0055】これらの共重合可能な重合性不飽和二重結合を有するモノマーを例示すれば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、t-ペンチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、トリ(エチレングリコール)メチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、エチレングリコールビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールビニルエーテル、1, 6-ヘキサジオールビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類、

20 【0056】アリルエチルエーテル、アリルプロピルエーテル、アリルブチルエーテル、アリル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテル、アリル-1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロピルエーテルなどのアルキルアリルエーテル類、

30 【0057】スチレン、 α -メチルスチレン、 α , 2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-t-ブチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、3, 5-ジメチルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン、1, 1-ジフェニルエチレンなどのスチレンまたはスチレン誘導体、

40 【0058】4-ビニルビフェニル、2-ビニルナフタレン、9-ビニルアントラセン、1-ビニルピレンなどの縮合多環芳香族のビニル誘導体、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリレート類が挙げられる。

50 【0059】中でもマレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、マレイン酸無水物、イタコン酸、イタコン酸モノアルキルエステルまたはイタコン酸無水物などの電子受容性モノマーとの共重合性が高いことから、アルキルビニルエーテル類またはスチレンまたはスチレン誘導体などの電子供与性モノマーが特に好ましく用いられる。

【0060】上述のポリマー(A)を溶媒に溶解させ、次いでカップリング剤を吸着させた基材に該ポリマー(A)の溶液を接触させて、ポリマー(A)を該基材に化学吸着させる。

【0061】ポリマー(A)を溶解させる溶媒としては、該ポリマーを溶解でき、且つ、該ポリマー及び基材表面の官能基と反応しない有機溶媒であれば、特に制限なく用いることができる。ポリマーを溶解させる有機溶媒としては、例えば、アルコール類、ケトン類、エーテル類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリクトリアミドなどの非プロトン性極性溶媒、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類など、またはこれらの混合物が挙げられる。

【0062】ポリマー(A)の溶液を基材に接触させる際のポリマー溶液の温度は、0~150℃であり、15~100℃が好ましい。基材とポリマー(A)溶液との接触処理時間は、1分間~24時間が好ましく、10分間~8時間がより好ましい。

【0063】基材をポリマー(A)溶液から離した後の基材の洗浄操作は、未吸着のポリマー(A)を基材表面から除去するために必要である。洗浄溶媒は、ポリマーを溶解することができる上記の溶媒が挙げられる。また、基材の乾燥方法も、前記と同様に行える。

【0064】次に、ポリマー(A)を化学吸着させた基材に、アミノ基またはカルボキシル基を2個以上有する化合物(B)の溶液を接触させることにより、基材表面に吸着したポリマー(A)中の未反応の上記の官能基または結合単位と化合物(B)中のカルボキシル基またはアミノ基との静電相互作用、双極性の相互作用又は共有結合を介して、化合物(B)を基材上のポリマー(A)に化学吸着させる。

【0065】本発明に用いる化合物(B)は、1分子中にアミノ基またはカルボキシル基を各々2個以上有していれば、特に制限なく用いることができる。そのような化合物を例示すると、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 10-ジアミノデカン、1, 12-ジアミノドデカン、N-メチルエチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミン、

【0066】N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチルエチレンジアミン、N, N'-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N'-ジメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、2, 2'-(エチレンジオキシ)-ビス(エチルアミン)、1, 3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン、シスタミンなどのアミノ基を2つ有する脂肪族化合物、

【0067】ジエチレントリアミン、N-(2-アミノ

エチル)-1, 3-プロパンジアミン、N-(3-アミノプロピル)-1, 3-プロパンジアミン、トリエチレントトラミン、トリス(2-アミノエチル)アミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなどのアミノ基を3つ以上有する脂肪族化合物、

【0068】4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、4, 4'-メチレンビス(2-メチルシクロヘキシルアミン)、トランス-1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-シクロヘキサンプス(メチルアミン)などのアミノ基を2つ有する脂環式化合物、

【0069】4-(アミノメチル)ピペリジン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 6-ジメチルピペラジン、トランス-2, 5-ジメチルピペラジン、1-(2-アミノエチル)ピペラジン、1, 4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、ホモピペラジン、1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 5, 9-トリアザシクロドデカン、サイクレン、トリアザシクロテトラデカン、トリアザシクロペンタデカンなどのアミノ基を2つ以上有する複素環式化合物、

【0070】4, 4'-エチレンジアニリン、4, 4'-メチレンジアニリン、3, 3'-メチレンジアニリン、4, 4'-オキシジアニリン、4', 4'-オキシ(ヘキサフルオロイソプロピリデン)-ビス(4-フェノキシアニリン)、4, 4'-チオジアニリン、4-アミノフェニルジスルフィド、o-トルイジン、4, 4'-エチレンジ-*m*-トルイジン、3, 3'-ジアミノベンジジン、1, 3-フェニレンジアミン、1, 4-フェニレンジアミン、2, 5-ジメチル-1, 4-フェニレンジアミン、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)-ジアニリン、3, 5-ジアミノ安息香酸、3, 3'-ジメトキシベンジジン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノフルオレン、2-アミノベンジルアミン、*m*-キシリレンジアミン、*p*-キシリレンジアミンなどのアミノ基を2つ以上有する芳香族化合物

【0071】マロン酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、2, 2-ジメチルコハク酸、2, 3-ジメチルコハク酸、グルタル酸、2-メチルグルタル酸、3-メチルグルタル酸、3, 3-ジメチルグルタル酸、アジピン酸、3-メチルアジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 9-ノナンジカルボン酸、1, 10-デカンジカルボン酸、1, 11-ウンデカンジカルボン酸、1, 12-ドデカンジカルボン酸、1, 14-テトラデカンジカルボン酸、トリカルバリリク酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、トランス-グルタコン酸、トランス-βヒドロムコン酸、トランス、トランス-ムコン酸、シス-アコンタン酸、

【0072】トランス-アコンタン酸、ヘキサフルオロ

グルタル酸、ペルフルオロスベリン酸、ジグリコリン酸、3, 6-ジオキサオクタンジオイン酸、チオジグリコリン酸、3, 3'-チオジプロピオン酸、3, 3'-ジチオジプロピオン酸、4, 4'-ジチオジブタン酸、2, 2', 2'', 2'''-[1, 2-エタンジイリデン-テトラキス(チオ)]-テトラキス酢酸などのカルボキシル基を2つ以上有する脂肪族化合物、

【0073】1, 3-シクロヘキサジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、1, 3-アダマンタンジカルボン酸、1, 3-アダマンタンジ酢酸、1, 3, 5-シクロヘキサトリカルボン酸、ケンプ酸、シクロブタンテトラカルボン酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸などのカルボキシル基を2つ以上有する脂環式化合物、

【0074】1, 3-フェニレンジ酢酸、1, 4-フェニレンジ酢酸、4-カルボキシフェノキシ酢酸、1, 4-フェニレンジプロピオン酸、1, 4-フェニレンジアクリル酸、2, 2'-イミノジ安息香酸、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)-ビス安息香酸、4, 4'-オキシビス安息香酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸、メリチン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸などのカルボキシル基を2つ以上有する芳香族化合物が挙げられる。また、化合物(B)として、前記のアミノ基またはカルボキシル基を有するポリマー(A)を用いることができる。

【0075】これらの中でも、基材表面への吸着効率が良いことから、エチレンジアミン、トランス-1, 4-シクロヘキサジアン、コハク酸、トランス-1, 4-シクロヘキサジカルボン酸が特に好ましく用いられる。

【0076】溶媒に化合物(B)を溶解させた溶液を、ポリマー(A)を吸着させた基材に接触させる。化合物(B)を溶解させる溶媒は、該化合物を溶解でき、且つ、該化合物、及び、基材表面の官能基と反応しない有機溶媒であれば、特に制限なく用いることができる。該化合物を溶解させる有機溶媒としては、例えば、アルコール類、ケトン類、エーテル類、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドの如き非プロトン性極性溶媒、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類など、またはそれらの混合物が挙げられる。

【0077】化合物(B)と基材との接触処理温度は、0~150℃が好ましく、より好ましくは15~100℃である。処理時間は1分間~24時間、好ましくは10分間~8時間である。

【0078】該化合物(B)の溶液から基材を分離した後、該基材の洗浄に用いる溶媒は、化合物(B)を溶解

することができる上記の溶媒が挙げられる。また、基材の乾燥方法も前記と同様である。

【0079】化合物(B)と基材との接触処理後に基材を加熱処理する。この加熱処理により、基材に結合したカップリング剤とポリマー(A)、ポリマー(A)と化合物(B)との間の静電相互作用あるいは双極性の相互作用を介しての弱い吸着または化学吸着を、それらが有するアミノ基またはカルボキシル基との間でアミド結合またはイミド結合を形成させることにより強固な共有結合へと変換することができる。加熱処理温度は、100~500℃が好ましく、120~250℃がより好ましい。この加熱処理は、減圧下に行ってもよい。

【0080】加熱処理した基材に、更にポリマー(A)の溶液を、カップリング剤を結合させた基材にポリマー(A)の溶液を接触させたのと同様に接触させ、化合物(B)の未反応のアミノ基またはカルボキシル基との間での静電相互作用あるいは双極性の相互作用により、化合物(B)にポリマー(A)を化学吸着させ、次いで該基材を上述の方法で、さらに化合物(B)の溶液に接触させて化合物(B)をポリマー(A)に化学吸着させた後に加熱処理する工程を繰り返すことにより、基材上に形成されるポリマー(A)と化合物(B)との繰り返しからなる、厚みを持った薄膜を基材上に形成させることができる。各工程の操作は、上記の方法で行うことができ、またこれらの繰り返し回数は、特に制限なく行うことができる。

【0081】また、この工程の繰り返し毎に、用いるポリマー(A)と化合物(B)の種類を各々任意に変えることができる。すなわち、用いるポリマー(A)と化合物(B)の種類は繰り返し工程毎に同一であっても異なる種類であっても良い。それらの複数のポリマー(A)又は化合物(B)を用いるポリマー薄膜の作製は、異なる複数の機能を持つポリマー薄膜を有する基材の製造に有効である。

【0082】また、ポリマー(A)と化合物(B)を吸着させるごとに加熱処理を行わずにポリマー(A)と化合物(B)を吸着させる工程を繰り返し行った後に、加熱処理を行うことにより、吸着させたポリマー(A)と化合物(B)とをまとめて一度にアミド結合またはイミド結合を形成させることにより、厚みを持つポリマー薄膜を同様に作製することができる。

【0083】また、同一のポリマー(A)と化合物(B)の吸着後に、加熱処理を行い、更にポリマー(A)と化合物(B)の種類を変えて吸着を行い、その後にも加熱処理を行っても良く、これらは任意に選択できる。

【0084】本発明の製造方法によれば、1nm~100nmの任意の膜厚のポリマー薄膜を有する基材を簡便に製造できる。本発明の製造方法により製造される基材のポリマー薄膜は、エリブソメトリーにより求めた膜厚

値および走査型プローブ顕微鏡による表面プロファイルの測定から、標準偏差 2.0 nm 以内の極めて良好な厚み精度と R_m 値 (自乗平均面粗さ) 2.0 nm 以内の高い表面平坦性を有し、且つ、優れた耐水性、耐溶剤性を備えている。

【0085】

【実施例】以下、実施例を用いて、本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は、これらの実施例の範囲に限定されるものではない。

【0086】用いた測定、評価方法を以下に示す。

(1) エリブソメトリー: He-Ne レーザーを光源とした自動エリブソメーター (フォトデバイス製 MARY-102) を用い、入射角 70° にてポリマー薄膜の膜厚を測定した。

【0087】(2) フーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR): フーリエ変換赤外分光光度計 (バイオラッド製 FTS-60A) を用いて、反射吸収モード (入射角 85°) にてポリマー薄膜の FT-IR スペクトルを測定した。

【0088】(3) X線光電子分光分析 (XPS): X線光電子分光分析装置 (島津製作所 ESCA-850) を用い、X線源を Mg K α として、ポリマー薄膜の XPS スペクトルを測定した。

【0089】(4) 原子間力顕微鏡 (AFM): 走査型プローブ顕微鏡 (セイコー電子製 SPI3700) を用い、コンタクトモードにてポリマー薄膜の表面プロファイルの測定した。

【0090】<実施例 1> 表面に厚さ 150 nm の金層を製膜したガラス製の基材を、シスタミンの 5 ミリモル/リットルのエタノール溶液中に 50°C で 3 時間浸漬した後、取り出し、エタノール中で超音波洗浄し、窒素ガスによりブロー乾燥した。この工程を工程 (II) と称する。

【0091】このようにして得た基材をマレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマー (重量平均分子量 50,000) の繰返し単位当たり 0.1 ミリモル/リットルの 2-ブタノン溶液に、室温にて 1 時間浸漬した後、該溶液中から取り出し、2-ブタノン中に浸漬することにより洗浄し、更に窒素ガスによりブロー乾燥させた。これらの工程を、工程 (II) と称する。

【0092】次に、該基材を、エチレンジアミンの 25 ミリモル/リットルのトルエン溶液に室温で 1 時間浸漬した後、該溶液中から取り出し、トルエン中に浸漬することにより洗浄し、更に、窒素ガスによりブロー乾燥させた。これらの工程を、工程 (III) と称する。

【0093】更に、該基材を 180°C の恒温槽で 0.01 Pa 以下の減圧下で 6 時間加熱処理した。この工程を、工程 (IV) と称する。

【0094】このようにして得た基材に、更に工程 (I) ~ 工程 (IV) を繰返し行うことにより、マレイ

ン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマーを構成要素としたポリマー薄膜を有する基材を得た。

【0095】得られたポリマー薄膜を有する基材について、工程 (II) ~ 工程 (IV) を 1 ~ 10 回繰返し、各回毎にエリブソメトリーにより膜厚を測定した。繰返し回数に伴う膜厚の変化を図 1 に示した。ポリマー薄膜の膜厚は、工程 (II) ~ 工程 (IV) の繰返し回数に比例して増加することが確認され、10 回繰返して得られた薄膜の膜厚は 10.9 nm であった。

10 【0096】10 回の繰返し操作から得られたポリマー薄膜を有する基材について、FT-IR 測定、及び XPS 分析から、マレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマーとエチレンジアミンとの間のアミド結合及びイミド結合の生成が確認された: $\nu_{\text{C=O}}$, 1640 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$, 1701 cm^{-1} ; N_{1s} 結合エネルギー, 401 eV。

【0097】また、AFM (原子間力顕微鏡) 像から、平坦性に優れた表面プロファイルが観察され、一方、水、エタノール、クロロホルム、トルエンに 50°C にて 48 時間浸漬する耐溶剤テストにより、いずれも膜厚値に変化がないことから、高い膜安定性が証明された。

【0098】以上の方法で、金属上にマレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマーを構成要素とした、膜安定性が高く、厚み精度に優れ、且つ表面平坦性の良好なポリマー薄膜を有するガラス製基材を作製した。

【0099】<実施例 2> 工程 (IV) を行わない以外は、実施例 1 と同様にして得た基材を 180°C の恒温槽で 0.01 Pa 以下の減圧下で 6 時間加熱処理して、マレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマーを構成要素としたポリマー薄膜を有する基材を得た。

【0100】得られたポリマー薄膜を有する基材について、工程 (II) ~ 工程 (III) を 1 ~ 9 回繰返し行った際、並びに該基材を加熱処理した後で、薄膜の膜厚をエリブソメトリーにより測定した。ポリマー薄膜の膜厚は、工程 (II) ~ 工程 (III) の繰返し回数に比例して増加することが確認され、9 回繰返して得られた薄膜の膜厚は 8.8 nm であり、また、加熱処理後の薄膜の膜厚は 8.8 nm であった。

40 【0101】9 回の繰返し操作後に加熱処理して得られたポリマー薄膜を有する基材について、FT-IR 測定、及び XPS 分析から、マレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマーとエチレンジアミンとの間のアミド結合及びイミド結合の生成が確認された: $\nu_{\text{C=O}}$, 1645 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$, 1702 cm^{-1} ; N_{1s} 結合エネルギー, 401.2 eV。

【0102】また、AFM 像から、平坦性に優れた表面プロファイルが観察され、一方、水、エタノール、クロロホルム、トルエンに 50°C にて 48 時間浸漬する耐溶

剤テストにより膜厚値に変化がないことから、高い膜安定性が証明された。

【0103】以上の方法で、金層上にマレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマーを構成要素とした、膜安定性が高く、厚み精度に優れ、且つ表面平坦性の良好なポリマー薄膜を有するガラス製基材を作製した。

【0104】＜実施例3＞工程（III）において、基材をエチレンジアミンの25ミリモル／リットルのトルエン溶液に室温で1時間浸漬した後、該溶液中から取り出し、トルエン中に浸漬することにより洗浄する代わりに、基材をポリアリルアミン（重量平均分子量15,000）の繰り返し単位当たり0.1ミリモル／リットルのメタノール溶液に室温で1時間浸漬した後、該溶液中から取り出し、メタノール中に浸漬することにより洗浄した以外は、実施例1と同様にして、マレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマーを構成要素としたポリマー薄膜を有する基材を得た。

【0105】得られたポリマー薄膜を有する基材について、工程（II）～工程（IV）を1～10回繰り返し、各回毎にエリブソメトリーにより膜厚を測定した。ポリマー薄膜の膜厚は、工程（II）～工程（IV）の繰り返し回数に比例して増加することが確認され、10回繰り返して得られた薄膜の膜厚は13.1nmであった。

【0106】10回の繰り返し操作から得られたポリマー薄膜を有する基材について、FT-IR測定、及びXPS分析から、マレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマーとポリアリルアミンとの間のアミド結合及びイミド結合の生成が確認された： $\nu_{C=O}$, 1641 cm^{-1} ; ν_{C-N} , 1702 cm^{-1} ; N_{1s} 結合エネルギー, 401 eV。

【0107】また、AFM像から、平坦性に優れた表面プロファイルが観察され、一方、水、エタノール、クロロホルム、トルエンに50℃にて48時間浸漬する耐溶剤テストにより膜厚値に変化がないことから、高い膜安定性が証明された。

【0108】以上の方法で、金層上にマレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマーを構成要素とした、膜安定性が高く、厚み精度に優れ、且つ表面平坦性の良好なポリマー薄膜を有するガラス製基材を作製した。

【0109】＜実施例4＞表面に金層を製膜したガラス製の基材に代えて、表面に厚さ150nmの金層を製膜したポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂製基材を用いた以外は、実施例1と同様にして、マレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマーを構成要素としたポリマー薄膜を有する基材を得た。

【0110】得られたポリマー薄膜を有する基材について、工程（II）～工程（IV）を1～10回繰り返し、各回毎にエリブソメトリーにより膜厚を測定した。ポリマ

ー薄膜の膜厚は、工程（II）～工程（IV）の繰り返し回数に比例して増加することが確認され、10回繰り返して得られた薄膜の膜厚は11.5nmであった。

【0111】10回の繰り返し操作から得られたポリマー薄膜を有する基材について、FT-IR測定、及びXPS分析から、マレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマーとエチレンジアミンとの間のアミド結合及びイミド結合の生成が確認された： $\nu_{C=O}$, 1640 cm^{-1} ; ν_{C-N} , 1703 cm^{-1} ; N_{1s} 結合エネルギー, 401.2 eV。

【0112】また、AFM像から、平坦性に優れた表面プロファイルが観察され、一方、水、エタノール、クロロホルム、トルエンに50℃にて48時間浸漬する耐溶剤テストにより膜厚値に変化がないことから、高い膜安定性が証明された。

【0113】以上の方法で、金層上にマレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマーを構成要素とした、膜安定性が高く、厚み精度に優れ、且つ表面平坦性の良好なポリマー薄膜を有するPET樹脂製基材を作製した。

【0114】＜実施例5＞表面に金層を製膜したガラス製の基材に代えて、石英基材を用い、また、工程（I）で、基材をシスタミンの5ミリモル／リットルのエタノール溶液中に50℃で3時間浸漬した後、エタノール中で超音波洗浄する代わりに、3-アミノプロピルトリメトキシシランの5ミリモル／リットルのメタノール溶液中に50℃で3時間浸漬した後、メタノール中で超音波洗浄した以外は、実施例1と同様にして、マレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマーを構成要素としたポリマー薄膜を有する基材を得た。

【0115】得られたポリマー薄膜を有する基材について、工程（II）～工程（IV）を1～10回繰り返し、各回毎にエリブソメトリーにより膜厚を測定した。ポリマー薄膜の膜厚は、工程（II）～工程（IV）の繰り返し回数に比例して増加することが確認され、10回繰り返して得られた薄膜の膜厚は11.3nmであった。

【0116】10回の繰り返し操作から得られたポリマー薄膜を有する基材について、FT-IR測定、及びXPS分析から、マレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマーとエチレンジアミンとの間のアミド結合及びイミド結合の生成が確認された： $\nu_{C=O}$, 1642 cm^{-1} ; ν_{C-N} , 1701 cm^{-1} ; N_{1s} 結合エネルギー, 401.1 eV。

【0117】また、AFM像から、平坦性に優れた表面プロファイルが観察され、一方、水、エタノール、クロロホルム、トルエンに50℃にて48時間浸漬する耐溶剤テストにより膜厚値に変化がないことから、高い膜安定性が証明された。

【0118】以上の方法で、マレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマーを構成要素とした、

膜安定性が高く、厚み精度に優れ、且つ表面平坦性の良好なポリマー薄膜を有する石英基材を作製した。

【0119】＜実施例6＞工程(IV)を行わない以外は、実施例5と同様にして得た基材を、180℃の恒温槽で0.01Pa以下の減圧下で6時間加熱処理して、マレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマーを構成要素としたポリマー薄膜を有する基材を得た。

【0120】得られたポリマー薄膜を有する基材について、工程(II)～工程(III)を1～9回繰り返し行った際、並びに該基材を加熱処理した後で、薄膜の膜厚をエリブソメトリーにより測定した。ポリマー薄膜の膜厚は、工程(II)～工程(III)の繰り返し回数に比例して増加することが確認され、9回繰り返し得られた薄膜の膜厚は8.9nmであり、また、加熱処理後の薄膜の膜厚は8.9nmであった。

【0121】9回の繰り返し操作後に加熱処理して得られたポリマー薄膜を有する基材について、FT-IR測定、及びXPS分析から、マレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマーとエチレンジアミンとの間のアミド結合及びイミド結合の生成が確認された： $\nu_{C=O}$, 1641 cm^{-1} ; $\nu_{C=O}$, 1701 cm^{-1} ; N_{1s} 結合エネルギー, 401.2 eV。

【0122】また、AFM像から平坦性に優れた表面プロファイルが観察され、一方、水、エタノール、クロロホルム、トルエンに50℃にて48時間浸漬する耐溶剤テストにより膜厚値に変化がないことから、高い膜安定性が証明された。

【0123】以上の方法で、マレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマーを構成要素とした、膜安定性が高く、厚み精度に優れ、且つ表面平坦性の良好なポリマー薄膜を有する石英基材を作製した。

【0124】＜実施例7＞エチレンジアミンの代わりに、トランス-1,4-シクロヘキサジアミンを用いた以外は、実施例5と同様にして、マレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマーを構成要素としたポリマー薄膜を有する基材を得た。

【0125】得られたポリマー薄膜を有する基材について、工程(II)～工程(IV)を1～10回繰り返し、各回毎にエリブソメトリーにより膜厚を測定した。ポリマー薄膜の膜厚は、工程(II)～工程(IV)の繰り返し回数に比例して増加することが確認され、10回繰り返し得られた薄膜の膜厚は11.7nmであった。

【0126】10回の繰り返し操作から得られたポリマー薄膜を有する基材について、FT-IR測定、及びXPS分析から、マレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマーとトランス-1,4-シクロヘキサジアミンとの間のアミド結合及びイミド結合の生成が確認された： $\nu_{C=O}$, 1643 cm^{-1} ; $\nu_{C=O}$, 1700 cm^{-1} ; N_{1s} 結合エネルギー, 401 eV。

【0127】また、AFM像から、平坦性に優れた表面プロファイルが観察され、一方、水、エタノール、クロロホルム、トルエンに50℃にて48時間浸漬する耐溶剤テストにより膜厚値に変化がないことから、高い膜安定性が証明された。

【0128】以上の方法で、マレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマーを構成要素とした、膜安定性が高く、厚み精度に優れ、且つ表面平坦性の良好なポリマー薄膜を有する石英基材を作製した。

【0129】＜実施例8＞工程(II)において、マレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマー（重量平均分子量50,000）の代わりに、マレイン酸とメチルビニルエーテルとの交互コポリマー（重量平均分子量70,000）を用いた以外は、実施例1と同様にして、マレイン酸とメチルビニルエーテルとの交互コポリマーを構成要素としたポリマー薄膜を有する基材を得た。

【0130】得られたポリマー薄膜を有する基材について、工程(II)～工程(IV)を1～10回繰り返し、各回毎にエリブソメトリーにより膜厚を測定した。ポリマー薄膜の膜厚は、工程(II)～工程(IV)の繰り返し回数に比例して増加することが確認され、10回繰り返し得られた薄膜の膜厚は11.3nmであった。

【0131】10回の繰り返し操作から得られたポリマー薄膜を有する基材について、FT-IR測定、及びXPS分析から、マレイン酸とメチルビニルエーテルとの交互コポリマーとエチレンジアミンとの間のアミド結合及びイミド結合の生成が確認された： $\nu_{C=O}$, 1642 cm^{-1} ; $\nu_{C=O}$, 1703 cm^{-1} ; N_{1s} 結合エネルギー, 401.1 eV。

【0132】またAFM像から平坦性に優れた表面プロファイルが観察され、一方、水、エタノール、クロロホルム、トルエンに50℃にて48時間浸漬する耐溶剤テストにより膜厚値に変化がないことから、高い膜安定性が証明された。

【0133】以上の方法で、金属上にマレイン酸とメチルビニルエーテルとの交互コポリマーを構成要素とした、膜安定性が高く、厚み精度に優れ、且つ表面平坦性の良好なポリマー薄膜を有するガラス製基材を作製した。

【0134】＜実施例9＞工程(II)において、マレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマー（重量平均分子量50,000）の代わりに、マレイン酸とスチレンとの交互コポリマー（重量平均分子量70,000）を用いた以外は、実施例5と同様にして、マレイン酸とスチレンとの交互コポリマーを構成要素としたポリマー薄膜を有する基材を得た。

【0135】得られたポリマー薄膜を有する基材について、工程(II)～工程(IV)を1～10回繰り返し、各回毎にエリブソメトリーにより膜厚を測定した。ポリマ

一薄膜の膜厚は、工程 (II) ~ 工程 (IV) の繰り返し回数に比例して増加することが確認され、10 回繰り返して得られた薄膜の膜厚は 11.5 nm であった。

【0136】10 回の繰り返し操作から得られたポリマー薄膜を有する基材について、FT-IR 測定、及び XPS 分析から、マレイン酸とスチレンとの交互コポリマーとエチレンジアミンとの間のアミド結合及びイミド結合の生成が確認された： $\nu_{C=O}$, 1645 cm^{-1} ; ν_{C-N} , 1701 cm^{-1} ; N_{1s} 結合エネルギー, 401 eV。

【0137】また、AFM 像から、平坦性に優れた表面プロファイルが観察され、一方、水、エタノール、クロロホルム、トルエンに 50℃ にて 48 時間浸漬する耐溶剤テストにより膜厚値に変化がないことから、高い膜安定性が証明された。

【0138】以上の方法で、マレイン酸とスチレンとの交互コポリマーを構成要素とした、膜安定性が高く、厚み精度に優れ、且つ表面平坦性の良好なポリマー薄膜を有する石英基材を作製した。

【0139】＜実施例 10＞工程 (II) において、マレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマー（重量平均分子量 50,000）に代えて、マレイン酸無水物とスチレンとの交互コポリマー（重量平均分子量 50,000）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、マレイン酸無水物とスチレンとの交互コポリマーを構成要素としたポリマー薄膜を有する基材を得た。

【0140】得られたポリマー薄膜を有する基材について、工程 (II) ~ 工程 (IV) を 1 ~ 10 回繰り返して、各回毎にエリブソメトリーにより膜厚を測定した。ポリマー薄膜の膜厚は、工程 (II) ~ 工程 (IV) の繰り返し回数に比例して増加することが確認され、10 回繰り返して得られた薄膜の膜厚は 11.2 nm であった。

【0141】10 回の繰り返し操作から得られたポリマー薄膜を有する基材について、FT-IR 測定、及び XPS 分析から、マレイン酸無水物とスチレンとの交互コポリマーとエチレンジアミンとの間のアミド結合及びイミド結合の生成が確認された： $\nu_{C=O}$, 1645 cm^{-1} ; ν_{C-N} , 1702 cm^{-1} ; N_{1s} 結合エネルギー, 401 eV。

【0142】また、AFM 像から、平坦性に優れた表面プロファイルが観察され、一方、水、エタノール、クロロホルム、トルエンに 50℃ にて 48 時間浸漬する耐溶剤テストにより膜厚値に変化がないことから、高い膜安定性が証明された。

【0143】以上の方法で、金属上にマレイン酸無水物とスチレンとの交互コポリマーを構成要素とした、膜安定性が高く、厚み精度に優れ、且つ表面平坦性の良好なポリマー薄膜を有するガラス製基材を作製した。

【0144】＜実施例 11＞工程 (II) において、マレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマー

（重量平均分子量 50,000）に代えて、マレイン酸無水物とスチレンとの交互コポリマー（重量平均分子量 50,000）を用いた以外は、実施例 2 と同様にして、マレイン酸無水物とスチレンとの交互コポリマーを構成要素としたポリマー薄膜を有する基材を得た。

【0145】得られたポリマー薄膜を有する基材について、工程 (II) ~ 工程 (III) を 1 ~ 9 回繰り返して行った際、並びに該基材を加熱処理した後で、薄膜の膜厚をエリブソメトリーにより測定した。ポリマー薄膜の膜厚は、工程 (II) ~ 工程 (III) の繰り返し回数に比例して増加することが確認され、9 回繰り返して得られた薄膜の膜厚は 9.3 nm であり、また、加熱処理後の薄膜の膜厚は 9.3 nm であった。

【0146】9 回の繰り返し操作後に加熱処理して得られたポリマー薄膜を有する基材について、FT-IR 測定、及び XPS 分析から、マレイン酸無水物とスチレンとの交互コポリマーとエチレンジアミンとの間のアミド結合及びイミド結合の生成が確認された： $\nu_{C=O}$, 1640 cm^{-1} ; ν_{C-N} , 1702 cm^{-1} ; N_{1s} 結合エネルギー, 401.2 eV。

【0147】また、AFM 像から、平坦性に優れた表面プロファイルが観察され、一方、水、エタノール、クロロホルム、トルエンに 50℃ にて 48 時間浸漬する耐溶剤テストにより膜厚値に変化がないことから、高い膜安定性が証明された。

【0148】以上の方法で、金属上にマレイン酸無水物とスチレンとの交互コポリマーを構成要素とした、膜安定性が高く、厚み精度に優れ、且つ表面平坦性の良好なポリマー薄膜を有するガラス製基材を作製した。

【0149】＜実施例 12＞工程 (II) において、マレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマー（重量平均分子量 50,000）に代えて、イタコン酸無水物とスチレンとの交互コポリマー（重量平均分子量 42,000）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、イタコン酸無水物とスチレンとの交互コポリマーを構成要素としたポリマー薄膜を有する基材を得た。

【0150】得られたポリマー薄膜を有する基材について、工程 (II) ~ 工程 (IV) を 1 ~ 10 回繰り返して、各回毎にエリブソメトリーにより膜厚を測定した。ポリマー薄膜の膜厚は、工程 (II) ~ 工程 (IV) の繰り返し回数に比例して増加することが確認され、10 回繰り返して得られた薄膜の膜厚は 11.8 nm であった。

【0151】10 回の繰り返し操作から得られたポリマー薄膜を有する基材について、FT-IR 測定、及び XPS 分析から、イタコン酸無水物とスチレンとの交互コポリマーとエチレンジアミンとの間のアミド結合及びイミド結合の生成が確認された： $\nu_{C=O}$, 1645 cm^{-1} ; ν_{C-N} , 1702 cm^{-1} ; N_{1s} 結合エネルギー, 401 eV。

【0152】また、AFM 像から、平坦性に優れた表面

プロファイルが観察され、一方、水、エタノール、クロロホルム、トルエンに50℃にて48時間浸漬する耐溶剤テストにより膜厚値に変化がないことから、高い膜安定性が証明された。

【0153】以上の方法で、金属上にイタコン酸無水物とスチレンとの交互コポリマーを構成要素とした、膜安定性が高く、厚み精度に優れ、且つ表面平坦性の良好なポリマー薄膜を有するガラス製基材を作製した。

【0154】＜実施例13＞表面に厚さ150nmの金属層を製膜したガラス製の基材を、3-メルカプトプロピオン酸の5ミリモル／リットルのエタノール溶液中に50℃で3時間浸漬した後、取り出しエタノール中で超音波洗浄し、窒素ガスによりブロー乾燥した。これらの工程を、工程(V)と称する。

【0155】得られた基材を、ポリアリルアミン(重量平均分子量15,000)の繰り返し単位当たり0.1ミリモル／リットルのメタノール溶液に、室温にて1時間浸漬した後、該溶液中から取り出し、メタノール中に浸漬することにより洗浄し、更に窒素ガスによりブロー乾燥させた。これらの工程を、工程(VI)と称する。

【0156】次に、該基材を、コハク酸の25ミリモル／リットルのメタノール溶液に室温で1時間浸漬した後、該溶液中から取り出し、メタノール中に浸漬することにより洗浄し、更に、窒素ガスによりブロー乾燥させた。これらの工程を、工程(VII)と称する。

【0157】更に該基材を180℃の恒温槽で0.01Pa以下の減圧下で6時間加熱処理した。これらの工程を、工程(VIII)と称する。

【0158】このようにして得た基材に、更に、工程(VI)～工程(VIII)を繰り返して行うことにより、ポリアリルアミンを構成要素としたポリマー薄膜を有する基材を得た。

【0159】得られたポリマー薄膜を有する基材について、工程(VI)～工程(VIII)を1～10回繰り返し、各回毎にエリブソメトリーにより膜厚を測定した。ポリマー薄膜の膜厚は、工程(VI)～工程(VIII)の繰り返し回数に比例して増加することが確認され、10回繰り返して得られた薄膜の膜厚は10.1nmであった。

【0160】10回の繰り返し操作から得られたポリマー薄膜を有する基材について、FT-IR測定、及びXPS分析から、ポリアリルアミンとコハク酸との間のアミド結合の生成が確認された： $\nu_{C=O}$, 1645 cm^{-1} ; N_{1s} 結合エネルギー, 401 eV。

【0161】また、AFM像から、平坦性に優れた表面プロファイルが観察され、一方、水、エタノール、クロロホルム、トルエンに50℃にて48時間浸漬する耐溶剤テストにより膜厚値に変化がないことから、高い膜安定性が証明された。

【0162】以上の方法で、金属上にポリアリルアミンを構成要素とした、膜安定性が高く、厚み精度に優れ、

且つ表面平坦性の良好なポリマー薄膜を有するガラス製基材を作製した。

【0163】＜実施例14＞工程(VIII)を行わない以外は、実施例13と同様にして得た基材を、180℃の恒温槽で0.01Pa以下の減圧下で6時間加熱処理して、ポリアリルアミンを構成要素としたポリマー薄膜を有する基材を得た。

【0164】得られたポリマー薄膜を有する基材について、工程(VI)～工程(VII)を1～9回繰り返し行った際、並びに該基材を加熱処理した後で、薄膜の膜厚をエリブソメトリーにより測定した。ポリマー薄膜の膜厚は、工程(VI)～工程(VII)の繰り返し回数に比例して増加することが確認され、9回繰り返して得られた薄膜の膜厚は8.8nmであり、また、加熱処理後の薄膜の膜厚は8.9nmであった。

【0165】9回の繰り返し操作後に加熱処理して得られたポリマー薄膜を有する基材について、FT-IR測定、及びXPS分析から、ポリアリルアミンとコハク酸との間のアミド結合の生成が確認された： $\nu_{C=O}$, 1648 cm^{-1} ; N_{1s} 結合エネルギー, 401.2 eV。

【0166】また、AFM像から、平坦性に優れた表面プロファイルが観察され、一方、水、エタノール、クロロホルム、トルエンに50℃にて48時間浸漬する耐溶剤テストにより膜厚値に変化がないことから、高い膜安定性が証明された。

【0167】以上の方法で、金属上にポリアリルアミンを構成要素とした、膜安定性が高く、厚み精度に優れ、且つ表面平坦性の良好なポリマー薄膜を有するガラス製基材を作製した。

【0168】＜実施例15＞工程(VI)において、ポリアリルアミン(重量平均分子量15,000)に代えて、ポリエチレンイミン(重量平均分子量10,000)を用いた以外は、実施例13と同様にして、ポリエチレンイミンを構成要素としたポリマー薄膜を有する基材を得た。

【0169】得られたポリマー薄膜を有する基材について、工程(VI)～工程(VIII)を1～10回繰り返し、各回毎にエリブソメトリーにより膜厚を測定した。ポリマー薄膜の膜厚は、工程(VI)～工程(VIII)の繰り返し回数に比例して増加することが確認され、10回繰り返して得られた薄膜の膜厚は10.8nmであった。

【0170】10回の繰り返し操作から得られたポリマー薄膜を有する基材について、FT-IR測定、及びXPS分析から、ポリエチレンイミンとコハク酸との間のアミド結合の生成が確認された： $\nu_{C=O}$, 1644 cm^{-1} ; ν_{C-N} ; N_{1s} 結合エネルギー, 401.2 eV。

【0171】また、AFM像から、平坦性に優れた表面プロファイルが観察され、一方、水、エタノール、クロロホルム、トルエンに50℃にて48時間浸漬する耐溶剤テストにより膜厚値に変化がないことから、高い膜安

定性が証明された。

【0172】以上の方法で、金属上にポリエチレンジアミンを構成要素とした、膜安定性が高く、厚み精度に優れ、且つ表面平坦性の良好なポリマー薄膜を有するガラス製基材を作製した。

【0173】＜実施例16＞工程(VI)において、ポリアリルアミン(重量平均分子量15,000)に代えて、4-ビニルアニリンとスチレンとのコポリマー(重量平均分子量30,000、4-ビニルアニリン含有率35モル%)を、また、工程(VII)において、コハク酸の25ミリモル/リットルのメタノール溶液に代えて、トランス-1,4-シクロヘキサジカルボン酸の5ミリモル/リットルのメタノール溶液を用いた以外は、実施例13と同様にして、4-ビニルアニリンとスチレンとのコポリマーを構成要素としたポリマー薄膜を有する基材を得た。

【0174】得られたポリマー薄膜を有する基材について、工程(VI)～工程(VIII)を1～10回繰り返し、各回毎にエリブソメトリーにより膜厚を測定した。ポリマー薄膜の膜厚は、工程(VI)～工程(VIII)の繰り返し回数に比例して増加することが確認され、10回繰り返して得られた薄膜の膜厚は11.3nmであった。

【0175】10回の繰り返し操作から得られたポリマー薄膜を有する基材について、FT-IR測定、及びXPS分析から、ポリエチレンジアミンとコハク酸との間のアミド結合の生成が確認された： $\nu_{\text{C=O}}$, 1645 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C-N}}$; N_{1s} 結合エネルギー, 401 eV。

【0176】また、AFM像から、平坦性に優れた表面プロファイルが観察され、一方、水、エタノール、クロロホルム、トルエンに50℃にて48時間浸漬する耐溶剤テストにより膜厚値に変化がないことから、高い膜安定性が証明された。

【0177】以上の方法で、金属上に4-ビニルアニリンとスチレンとのコポリマーを構成要素とした、膜安定性が高く、厚み精度に優れ、且つ表面平坦性の良好なポリマー薄膜を有するガラス製基材を作製した。

【0178】＜実施例17＞実施例1と同様にして、工程(I)～工程(IV)を行った。次に、該基材を、マレイン酸とメチルビニルエーテルとの交互コポリマー(重量平均分子量70,000)の繰り返し単位当たり0.1ミリモル/リットルの2-ブタノン溶液に、室温にて1時間浸漬した後、該溶液中から取り出し、2-ブタノン中に浸漬することにより洗浄し、更に窒素ガスによりブロー乾燥させた。これらの工程を工程(IX)と称する。続いて、該基材に、工程(III)及び工程(IV)を施した。

【0179】このようにして得た基材に、更に、各工程(II)、(III)、(IV)、(IX)、(III)および(IV)をこの順序で繰り返して行うことにより、マレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマー、

及びマレイン酸とメチルビニルエーテルとの交互コポリマーを構成要素としたポリマー薄膜を有する基材を得た。

【0180】得られたポリマー薄膜を有する基材について、各工程(II)、(III)、(IV)、(IX)、(III)、(IV)をこの順序で繰り返し、各回毎にエリブソメトリーにより膜厚を測定した。繰り返し回数に伴う膜厚値の変化を図2に示した。ポリマー薄膜の膜厚は、各工程(II)、(III)、(IV)、(IX)、(III)および(IV)の繰り返し回数に比例して増加することが確認され、10回繰り返して得られた薄膜の膜厚は23.1nmであった。

【0181】10回の繰り返し操作から得られたポリマー薄膜を有する基材について、FT-IR測定、及びXPS分析から、マレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマー、及びマレイン酸とメチルビニルエーテルとの交互コポリマーとエチレンジアミンとの間のアミド結合及びイミド結合の生成が確認された： $\nu_{\text{C=O}}$, 1645 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C-N}}$, 1701 cm^{-1} ; N_{1s} 結合エネルギー, 401 eV。

【0182】また、AFM像から平坦性に優れた表面プロファイルが観察され、一方、水、エタノール、クロロホルム、トルエンに50℃にて48時間浸漬する耐溶剤テストにより、いずれも膜厚値に変化がないことから、高い膜安定性が証明された。

【0183】以上の方法で、金属上にマレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマー、及びマレイン酸とメチルビニルエーテルとの交互コポリマーを構成要素とした、膜安定性が高く、厚み精度に優れ、且つ表面平坦性の良好なポリマー薄膜を有するガラス製基材を作製した。

【0184】＜実施例18＞工程(IV)を行わない以外は、実施例17と同様にして得た基材を、180℃の恒温槽で0.01Pa以下の減圧下で6時間加熱処理して、マレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマー、及びマレイン酸とメチルビニルエーテルとの交互コポリマーを構成要素としたポリマー薄膜を有する基材を得た。

【0185】得られたポリマー薄膜を有する基材について、各工程(II)、(III)、(IX)および(III)を1～9回繰り返して行った際、並びに該基材を加熱処理した後で、薄膜の膜厚をエリブソメトリーにより測定した。ポリマー薄膜の膜厚は、各工程(II)、(III)、(IX)および(III)の繰り返し回数に比例して増加することが確認され、9回繰り返して得られた薄膜の膜厚は18.2nmであり、また、加熱処理後の薄膜の膜厚は18.1nmであった。

【0186】9回の繰り返し操作後に加熱処理して得られたポリマー薄膜を有する基材について、FT-IR測定、及びXPS分析から、マレイン酸モノメチルエス

ルとスチレンとの交互コポリマー、及びマレイン酸とメチルビニルエーテルとの交互コポリマーとエチレンジアミンとの間のアミド結合及びイミド結合の生成が確認された： $\nu_{C=O}$, 1642 cm^{-1} ; $\nu_{C=N}$, 1702 cm^{-1} ; N_{1s} 結合エネルギー, 401 eV 。

【0187】また、AFM像から、平坦性に優れた表面プロファイルが観察され、一方、水、エタノール、クロロホルム、トルエンに 50°C にて48時間浸漬する耐溶剤テストにより膜厚値に変化がないことから、高い膜安定性が証明された。

【0188】以上の方法で、金属上にマレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマー、及びマレイン酸とメチルビニルエーテルとの交互コポリマーを構成要素とした、膜安定性が高く、厚み精度に優れ、且つ表面平坦性の良好なポリマー薄膜を有するガラス製基材を作製した。

【0189】＜比較例1＞工程(IV)を行わない以外は、実施例1と同様にして、マレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマーを構成要素としたポリマー薄膜を有する基材を得た。9回繰り返し操作後のポリマー薄膜を有する基材について、エリブソメトリーから 8.8 nm の膜厚を有することが確認されたが、水、エタノール、クロロホルム、トルエンに 50°C にて48時間浸漬する耐溶剤テストの結果、それぞれ、 8.7 、 4.5 、 6.2 、 7.5 nm へと膜厚値が減少し、耐溶剤性が高くないことが判った。

【0190】＜比較例2＞表面に厚さ 150 nm の金属を製膜したガラス製の基材を、シスタミン二塩酸塩の 5 ミリモル/リットル のエタノール溶液中に 50°C で3時間浸漬した後、取り出し、エタノール中で超音波洗浄し、窒素ガスによりブロー乾燥した。

【0191】得られた基材を、ポリ(4-スチレンスルホン酸ナトリウム) (重量平均分子量 $70,000$) の繰り返し単位当たり 0.1 ミリモル/リットル の水溶液に、室温にて1時間浸漬した後、該溶液中から取り出し、水中に浸漬することにより洗浄し、更に窒素ガスによりブロー乾燥させた。次に、該基材をポリアリルアミン塩酸塩の繰り返し単位当たり 0.1 ミリモル/リットル の水溶液に室温で1時間浸漬した後、該溶液中から取り出し、水中に浸漬することにより洗浄し、更に窒素ガ

スによりブロー乾燥させた。

【0192】以上の操作を繰り返し、10回繰り返し操作後のポリマー薄膜を有する基材について、エリブソメトリーの分析から 15.5 nm の膜厚を有することが確認されたが、水、エタノールに 40°C にて48時間浸漬する耐溶剤テストの結果、それぞれ、 8.5 、 7.5 nm へと膜厚値が減少し、耐溶剤性が高くないことが確認された。

【0193】＜比較例3＞石英基材を、メタクリル酸3-トリメトキシシリルプロピルの 5 ミリモル/リットル のメタノール溶液中に 50°C で3時間浸漬した後、取り出し、メタノール中で超音波洗浄し、更に、 100°C の恒温槽で 0.01 Pa 以下の減圧下で1時間加熱処理した。得られた基材を、メタクリル酸メチルの 25 ミリモル/リットル のトルエン溶液に浸漬させ、アゾビスイソブチロニトリル (メタクリル酸メチルに対して、 1 モルパーセント) の存在下、 60°C にて、30分間、2時間、12時間、又は48時間重合反応を行った。

【0194】得られたポリマー薄膜を有する基材のエリブソメトリーによる膜厚測定の結果、重合反応時間が30分間、2時間、12時間、48時間の薄膜が、それぞれ、 25.2 、 27.3 、 27.8 、 30.1 nm の膜厚値を示した。以上の結果より、この方法では、制御された膜厚のポリマー薄膜を有する基材を製造することは容易でないことが判った。

【0195】

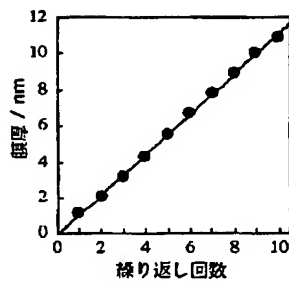
【発明の効果】本発明は、高い結合安定性と優れた平坦性を持つポリマー薄膜を有する基材とナノメートル単位で膜厚を制御できる該ポリマー薄膜を有する基材の簡便な製造方法を提供する。また本発明のポリマー薄膜を有する基材のポリマー薄膜は、優れた厚み精度と耐溶剤性を有する。

【図面の簡単な説明】

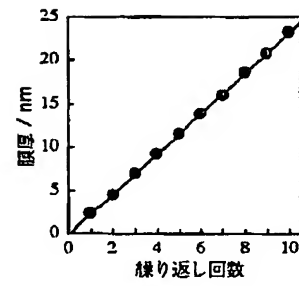
【図1】 実施例1で作製した、マレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマーからなるポリマー薄膜の膜厚変化を示す図である。

【図2】 実施例17で作成した、マレイン酸モノメチルエステルとスチレンとの交互コポリマー及びマレイン酸とメチルビニルエーテルとの交互コポリマーからなるポリマー薄膜の膜厚変化を示す図である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

F ターム (参考) 4D075 AE12 BB26Z CA38 CA44
 CA48 DA06 DB01 DB06 DB13
 DB14 DB31 DC21 DC24 EA07
 EB14 EB20 EB37 EB39 EC45
 4F100 AA17C AA19C AA20A AA20C
 AA21C AA25C AA27C AB17C
 AB24C AB25C AG00A AK01A
 AK50B AT00A BA03 BA07
 GB41 GB56 JM02B

Organic electroluminescent diodes

C. W. Tang and S. A. VanSlyke

Research Laboratories, Corporate Research Group, Eastman Kodak Company, Rochester, New York 14650

(Received 12 May 1987; accepted for publication 20 July 1987)

A novel electroluminescent device is constructed using organic materials as the emitting elements. The diode has a double-layer structure of organic thin films, prepared by vapor deposition. Efficient injection of holes and electrons is provided from an indium-tin-oxide anode and an alloyed Mg:Ag cathode. Electron-hole recombination and green electroluminescent emission are confined near the organic interface region. High external quantum efficiency (1% photon/electron), luminous efficiency (1.5 lm/W), and brightness ($> 1000 \text{ cd/m}^2$) are achievable at a driving voltage below 10 V.

Organic materials have previously been considered for the fabrication of practical electroluminescent (EL) devices.¹ The primary reason is that a large number of organic materials are known to have extremely high fluorescence quantum efficiencies in the visible spectrum,^{2,3} including the blue region, some approaching 100%. In this regard, they are ideally suited for multicolor display applications.

However, the development of organic EL devices has not been successful so far, one reason being that high voltage is generally required to inject charges into organic crystals (e.g., anthracene). In early attempts by Helfrich and Schneider,⁴ Dresner,¹ and Williams and Schadt,⁵ the drive voltage was on the order of 100 V or above in order to achieve a significant light output. Therefore, the EL device power-conversion efficiency is quite low, typically less than 0.1% W/W, despite the reported high external quantum efficiency of $\sim 5\%$ photon/electron. In an attempt to reduce the drive voltage, Vincett *et al.*⁶ used thin organic films of similar materials in their EL devices. They reported EL operation below 30 V. However, the quantum efficiency of their EL diodes was only about 0.05%, presumably owing to the inefficiency of electron injection and the inferior quality of the evaporated anthracene films. Other organic thin-film EL work^{7,8} reported similar performance. Another factor for the lack of development is perhaps the question of long-term stability of organic EL diodes. There are very few reported data on the organic EL stability in the literature.⁶

In this letter, we report a novel thin-film organic device with superior EL characteristics. It is efficient and can be driven to high brightness by a low dc voltage. In contrast to most organic EL cells, which use a single layer of organic material sandwiched between two injecting electrodes, our EL diode consists of a double layer of organic thin films, with one layer capable of only monopolar transport. The organic materials were chosen such that the morphological, transport, recombination, and luminescent properties were compatible with the construction and operation of the thin-film EL diodes. In addition, we used a low-work-function alloy prepared by vapor codeposition as the cathode for efficient electron injection.

Figure 1 shows the structure of the present EL cell. The substrate is an indium-tin-oxide (ITO) coated glass with a sheet resistance of about $10\text{--}20 \Omega/\square$ (Nesatron™ from PPG Industries). It was cleaned by ultrasonication in a mixture of

isopropyl alcohol and water (1:1) and degreased in toluene vapor. The first organic layer (about 750 \AA) on top of the substrate is an aromatic diamine⁹ of molecular structure shown in Fig. 1. The second organic layer is the luminescent film, about 600 \AA . It belongs to a class of fluorescent metal chelate complexes.¹⁰ The specific example shown in Fig. 1 is 8-hydroxyquinoline aluminum (Alq_3). The top electrode is an alloy or mixture of magnesium and silver with an atomic ratio of 10:1. The organic layers, as well as the Mg:Ag electrode, were all deposited by vacuum deposition ($\sim 10^{-5}$ Torr). The substrate was nominally at room temperature and the deposition rates for the organic layers were about $2\text{--}5 \text{ \AA/s}$. The Mg:Ag electrode was deposited by simultaneous evaporation from two separate sources at a total rate of about 10 \AA/s .

The organic diode shown in Fig. 1 can be operated in a continuous dc or pulsed mode. It behaves like a rectifier, the forward bias corresponding to a positive voltage on the ITO electrode. Light emission, seen only in forward bias, was measurable from as low as about 2.5 V. Figure 2 shows the continuous dc current vs voltage (I - V) and the radiance exitance vs voltage (B - V) curves. The shape of the I - V curves for most diodes is relatively independent of the thickness of the diamine layer but strongly dependent on that of the Alq_3 layer, indicating that most of the bias voltage is across the Alq_3 layer. The I - V curve can be fitted to an injection-limited model where the electron current is limited by electron emission from the cathode into the Alq_3 layer. The radiance exitance in mW/cm^2 was measured from a diode with an emit-

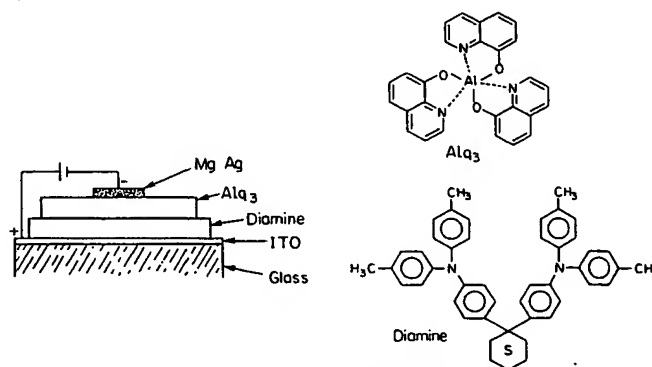


FIG. 1. Configuration of EL cell and molecular structures.

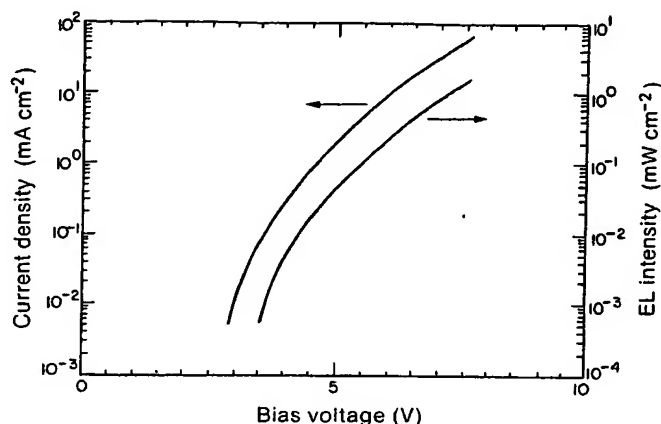


FIG. 2. Brightness-current-voltage characteristics of an ITO/diamine/Alq₃/Mg:Ag EL cell.

ting area of 0.1 cm² by a radiometer (EGG model 550-1). The emitting surface is Lambertian for viewing angles within 60° from the normal to the surface. The brightness in units of cd/m² was separately measured by a spot photometer (Minolta Luminance Meter, $nt = 1/3^\circ$). A radiance exitance of 0.1 mW/cm² is equivalent to a brightness of 100 cd/m² for the EL diode with Alq₃ as the emitter. As shown in Fig. 2, the EL diode can be driven to produce high brightness (> 1000 cd/m²) with a dc voltage of less than 10 V. In pulsed operation, the response of the diode has a rise and decay time on the order of a few microseconds.

The light output from the EL diode is linearly proportional to the input current in the current range from 10⁻¹ to 10² mA/cm². The external quantum efficiency of the EL diode is about 1%. At the power output of 0.1 mW/cm², which is visible in ambient lighting, the required drive voltage is 5.5 V and the corresponding power conversion efficiency is 0.46%. The equivalent luminous efficiency is 1.5 lm/W, which compares favorably with the commercially available light-emitting diodes or ZnS-based EL devices.¹¹

The emission spectrum of the EL diode is shown in Fig. 3. The peak intensity is at 550 nm, the FWHM is about 100 nm, and the color is green. The EL emission spectrum is independent of the drive voltage or current but is sensitive to the thickness of the organic layers. The latter effect is due to the interference phenomenon of emission in front of a reflecting mirror.¹² For thin organic films (as in Fig. 1) the EL

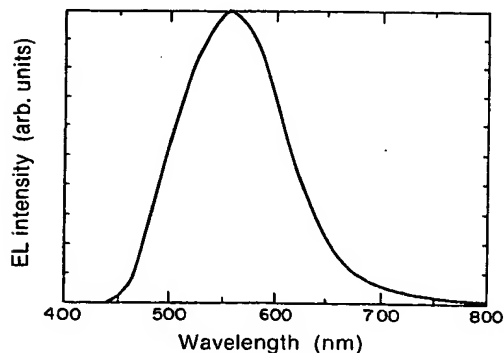


FIG. 3. Electroluminescence spectrum of ITO/diamine/Alq₃/Mg:Ag.

emission spectrum is identical to the photoluminescence spectrum of the Alq₃ thin film. This result indicates that the radiative recombination of injected electrons and holes takes place in the Alq₃ layer. Detailed analysis¹³ shows that this recombination is confined to the Alq₃ layer adjacent to the diamine layer to a distance of about 300 Å. The diamine layer, which is known to transport holes only,⁹ blocks the electrons injected from the Mg:Ag electrode. Therefore, the interface between the diamine and Alq₃ layer effectively controls the recombination processes.

The morphological properties of the organic layers are critical in the construction of thin-film devices without pinholes. It is necessary that both layers in the EL device be smooth and continuous. The transmission electron micrographs show that the evaporated diamine layer appears to be amorphous, whereas the Alq₃ film is microcrystalline with an average grain size of about 500 Å. The ability to form smooth films in both layers in the present EL diode is related to the low order of symmetry as well as large molecular geometry of the constituent molecules. In addition, the two-layer structure partially alleviates the shorting problem by minimizing the probability of having overlapping pinholes.

The Mg:Ag alloy used as the cathode is important in the reduction of the drive voltage. Mg is a low-work-function metal ideally suited for electron injection into organic materials. However, it is susceptible to atmospheric oxidation and corrosion. The incorporation of Ag in the Mg:Ag film is found to retard these degradation processes. In addition, Ag improves the sticking coefficient of Mg on the organic film during vapor deposition. Other common cathode materials such as In, Ag, and Al generally result in much higher voltage drive and inferior stability.

The EL diode has been tested for stability in a continuous dc operation. Under constant current drive of 5 mA/cm² and in an argon ambient, the EL emission (with initial output of about 0.05 mW/cm² or 50 cd/m²) shows a relatively fast degradation in the initial hours (about 30% loss in 10 h) and then decays at a much slower rate to about half of the initial value at the end of a 100-h test. The steady degradation is accompanied by a concomitant increase in the drive voltage from the initial 6 or 7 V to about 14 V during this test period. The nature of degradation is not clearly understood. Some of the failure is attributed to the degradation of both hole and electron injecting contacts, the latter resulting in the formation of dark nonemissive spots.

In conclusion, we have shown a novel organic electroluminescent diode with a double-organic-layer structure. The diode has unique characteristics of high electroluminescent emission efficiency, fast response, low voltage drive, and simplicity of fabrication. It demonstrates that organic materials can indeed be viable alternatives for optoelectronic applications such as displays.

¹J. Dresner, RCA Rev. 30, 322 (1969).

²K. H. Drexhage, in *Topics in Applied Physics: Dye Lasers*, edited by F. P. Schafer (Springer, New York, 1977), Vol. 1, p. 144.

³H. Gold, in *The Chemistry of Synthetic Dyes*, edited by K. Venkataraman

- (Academic, New York, 1971), Vol. 5, p. 535.
- ⁴W. Helfrich and W. G. Schneidere, Phys. Rev. Lett. **14**, 229 (1965); J. Chem. Phys. **14**, 2902 (1965).
- ⁵D. F. Williams and M. Schadt, Proc. IEEE **58**, 476 (1970).
- ⁶P. S. Vincett, W. A. Barlow, R. A. Hann, and G. G. Roberts, Thin Solid Films **94**, 171 (1982).
- ⁷F. J. Kampas and M. Gouterman, Chem. Phys. Lett. **48**, 233 (1977).
- ⁸J. Kalinowski, J. Godlewski, and Z. Dreger, Appl. Phys. A **37**, 179 (1985).
- ⁹M. Abkowitz and D. M. Pai, Philos. Mag. B **53**, 193 (1986).
- ¹⁰D. C. Freeman, Jr. and C. E. White, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2678 (1956).
- ¹¹L. E. Tannas, *Flat Panel Displays and CRTs* (Van Nostrand, New York, 1985).
- ¹²K. H. Drexhage, in *Progress in Optics*, edited by E. Wolf (North-Holland, Amsterdam, 1974), Vol. 12, p. 165.
- ¹³C. W. Tang, C. H. Chen, and S. A. VanSlyke (unpublished).

Organic Electroluminescent Devices Based on Polymeric Materials

Junji Kido

An organic electroluminescent (EL) device is a light-emitting device similar to the semiconductor-based light-emitting diode. Among organic materials, polymeric materials are now of interest to many researchers as a component of such devices. A variety of polymer systems have been proposed, including conjugated polymers, non-conjugated polymers and molecularly doped polymers. After a few years of intense research activities, some of the polymer-based devices studied exhibit excellent EL performance, this being at a practical level.

This paper reviews recent progress in organic EL devices. In particular, polymer-based devices will be the main subject. They will be classified into several categories, and the device characteristics and performance of each system will be discussed.

Luminescence is an emission of light from an excited molecule. One of the most common forms is photoluminescence in which excitation processes involve absorption of light by a molecule. In electroluminescence, on the other hand, the excitation processes are electrochemical reactions. Thus electrical energy is transformed into light.

Electroluminescence in organic materials has been known since the 1960s^{1,2}. Enthusiastic research activities, however, started in the late 1980s after the invention of the multilayered cell structure by Tang and Vanslyke³. In their device, luminance (brightness) exceeds 1000 cd/m² below 10 V with a quantum efficiency of 1% photon/electron (i.e. 1% photon output per electron injected), and these types of devices now show luminances of over 100 000 cd/m² in some cases⁴, which is about ten times brighter than a common fluorescent lamp (c. 8000 cd/m²).

The operating mechanism in these devices is of the so-called injection-type, in which carriers, such as electrons (in the form of radical anions) and holes (as radical cations), are injected into the organic emitter layer to recombine there. It is therefore necessary for the component materials to possess carrier transport properties as well as fluorescent properties. In order to achieve a high recombination efficiency, various types of cell structure have been proposed (Fig. 1). One of the most common is a double-layer-type cell that has a layered structure composed of materials with different carrier transport properties, one transporting holes and the other electrons. In this system, electrons and holes are injected from the elec-

trodes into the corresponding organic (carrier transport) layers. Eventually, the recombination of the carriers takes place at or near the interface between the two organic layers. Since the hole transport layer blocks electrons, while the electron transport layer blocks holes, the carriers are confined to the organic layer, thus maximizing the recombination efficiency. The other type of cell is a single-layer-type cell, which is composed of only one organic layer. In this case, the emitter layer is designed to transport both electrons and holes so that the recombination can take place in the emitter layer with high efficiency.

This review deals particularly with devices based upon polymeric materials, since various types of these polymer systems are intensively studied and some of them show excellent performance. Some devices take advantage of the polymeric nature of the materials in fabrication, using only polymeric materials as active species. Since various types of polymers are made into EL cells, I would like to discuss these systems based on their structures and how they are applied to cell fabrication.

Multilayer-type devices, which have more than two organic layers, are composed of carrier transport layers and emitter layers. The first section deals with polymers used as carrier transport layers, more specifically as the hole transport layer. In the second section, polymer emitter materials will be discussed. Polymers will be classified into three groups: conjugated polymers, non-conjugated polymers and molecularly doped polymers (MDPs).

Carrier transport polymers as hole transport layers

For an electron-transporting emitter material, a hole transport layer should be inserted between the emitter layer and the anode. This improves the recombination efficiency, thus affording bright emission.

There are various types of polymeric material used as hole transport layers. Some of these polymers are listed in Fig. 2. Poly(*N*-vinyl carbazole) (PVK), for instance, has a hole drift mobility of 10⁻⁷ cm²/Vs, and has been utilized as a hole transport layer for an electron-transporting emitter, the tris(8-quinolinolato)aluminum(III) complex (Alq)⁵. Green emission from Alq with high luminance (over 10 000 cd/m²) can be obtained⁵, which indicates that PVK transports holes and blocks electrons, thus confining electrons to the emitter layer.

Other hole-transporting polymers used in a double-layered system with an Alq emitter include poly(methyl phenylsilane) (PMPS)⁶, plasma-polymerized carbon

Junji Kido Department of Materials Science and Engineering, Yamagata University, Yonezawa, Yamagata, 992 Japan.

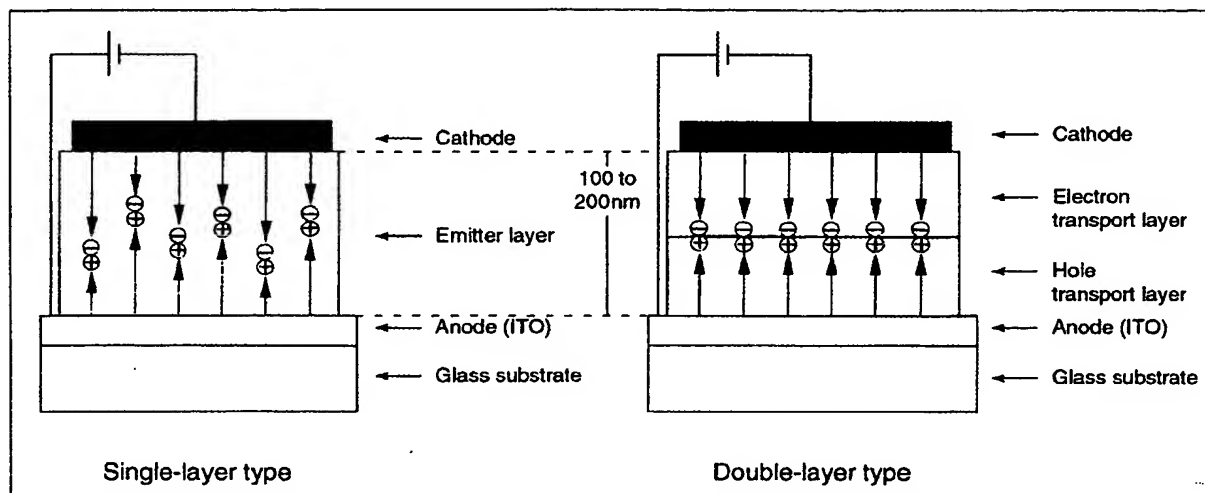


Fig. 1 Configurations of typical EL cells. The thickness of the organic layer in each case is typically 100–200 nm.

disulfide [poly(CS₂)]⁷, MDPs⁸, triphenylamine-containing vinyl polymers PVTPA⁹ and PTPAMA¹⁰, and polyphosphazenes¹¹. Among the polymers listed above, MDPs are quite useful for improving the cell performance. It was found that EL cells containing polymers (such as polycarbonate) with 50 wt% of a triphenyldiamine derivative (TPD) (Fig. 2b) as the hole transport layer exhibit a luminance that is as high as that in the cell having vacuum-deposited TPD alone as the hole transport layer. Because the distance between the functional groups in the vacuum-deposited TPD film is shorter than that in the polymer-doped system, the hole drift mobility in the vacuum-deposited TPD layer is higher than that in the molecularly doped system. However, no large voltage shift or decrease in EL efficiency is observed even when the TPD is dispersed in a polymer binder. This may be attributed to improvement of the interface between the indium–tin oxide (ITO) anode and the organic layer because of the adhesion between the ITO and the polymer, which may thus also improve carrier injection. Since the crystallization of TPD causes so-called 'dark spots', which are due to the destruction of the interfaces between the layers, the inhibition of the crystallization of TPD by placing it in a polymer binder can also improve the structural stability of the cell.

Conjugated polymers

Conjugated polymers are today the most widely used in emitters. These polymers are known as conductive polymers, but as emitters they are employed in the undoped state in order to maintain their fluorescence properties. Some of these conjugated polymers are shown in Fig. 3.

The first conjugated polymer applied to an EL device was poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV)¹². Since the polymer itself is not soluble, a soluble precursor polymer is first coated onto an ITO substrate and then thermally converted to PPV. Upon applying DC voltage across the cell with ITO as the anode and the opposite aluminum electrode as the cathode, the cell emits green light that originates from the polymer layer. The operating mechanism has been explained in terms of the recombination of polarons in the polymer main chain. The recombination generates a singlet polaron exciton that relaxes to emit

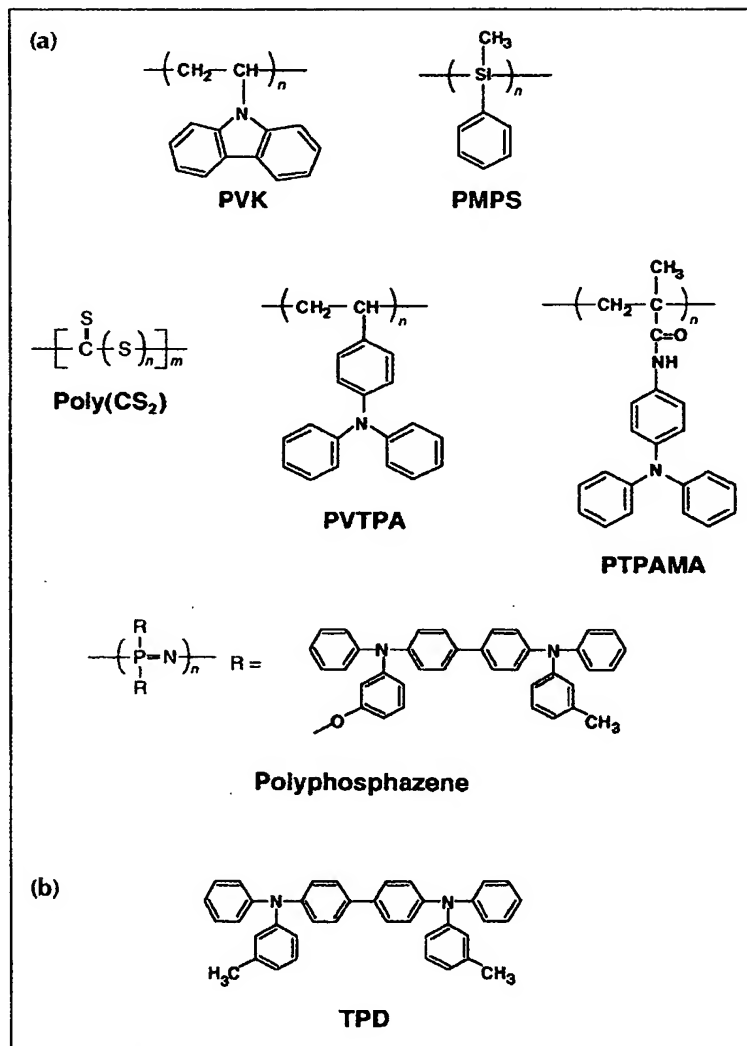


Fig. 2 (a) Molecular structures of some carrier transport polymer systems: PVK, poly(*N*-vinyl carbazole); PMPS, poly(methyl phenylsilane); poly(CS₂), poly(carbon disulfide); PVTPA, poly(*N*-vinyl carbazole); PTPAMA, poly(*N*-vinyl carbazole); Polyphosphazene, polyphosphazene. (b) Structure of the triphenyldiamine derivative (TPD).

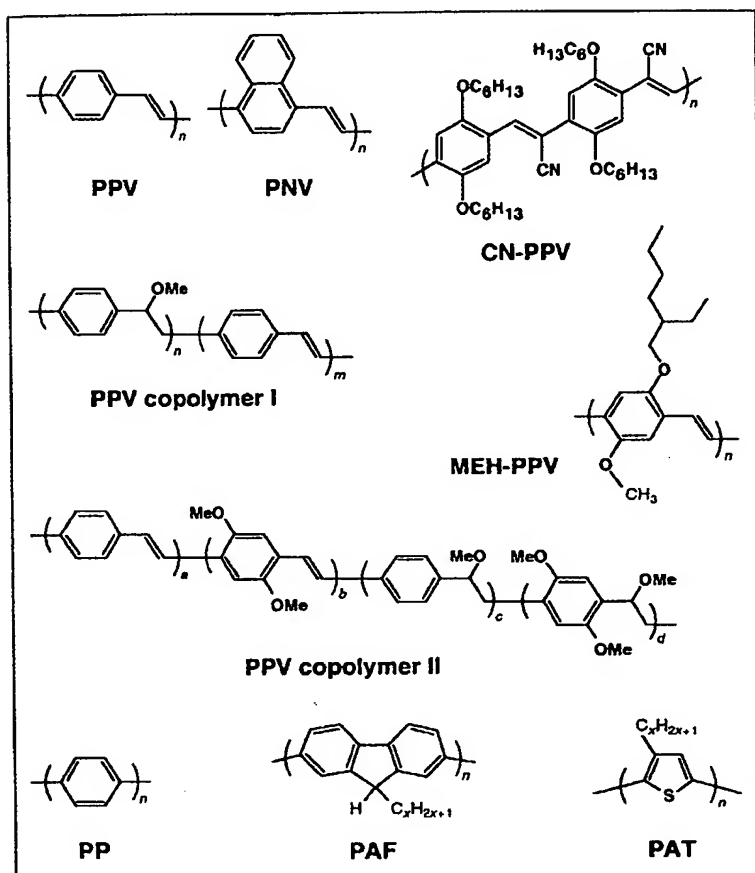


Fig. 3 Molecular structures of conjugated polymers: PPV, poly(*p*-phenylene vinylene); PNV, poly(1,4-naphthalene vinylene); CN-PPV, polycyanoterephthalylidene; PPV copolymer I, segmented poly(*p*-phenylene vinylene); PPV copolymer II, segmented poly(*p*-phenylene vinylene-co-2,5-dimethoxy-*p*-phenylene vinylene); MEH-PPV, poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexoxy)-1,4-phenylene vinylene]; PP, poly(*p*-phenylene); PAF, poly(9-alkylfluorene); PAT, poly(3-alkylthiophene).

light. The luminance is, however, not as high as the double-layer-type cells using sublimed films of fluorescent dyes such as Alq owing to the low recombination efficiency. Since PPV is hole-transporting, the majority of the carriers are holes and most of the injected holes pass through the polymer layer without recombining with electrons. In addition, the fluorescence quantum yield of the polymer itself is low (c. 8%)¹².

Braun and Heeger have improved the efficiency of PPV-based EL devices by using lower work function (ionization potential) metals, such as calcium, as the cathode. Since calcium has a lower barrier to the injection of electrons into the polymer layer compared to aluminum this improves electron injection efficiency and, consequently, the recombination efficiency¹³. In their device, a soluble PPV derivative, poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexoxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV), has been employed, and orange-yellow luminescence starts at a voltage of 4 V. They also studied the effect of the nature of the cathode materials by employing calcium or indium, and found that a cathode with a lower work function affords higher quantum efficiency: 1% photon/electron for calcium and $5 \times 10^{-2}\%$ for indium. It has been concluded that the electron injection process is the efficiency-determining process in these devices¹³.

In the above examples, the emission color ranges from green to orange because of extended π -conjugation. An attempt has been made by Burn *et al.* to obtain colors with shorter wavelength¹⁴. They have prepared segmented polymers with randomly arranged sequences of saturated and unsaturated units (PPV copolymer I, Fig. 3), in which the conjugation length is limited by saturated bonds. A blue-green emission, peaking at 508 nm, was reported from these polymers. The quantum efficiency is also improved twofold, from $1 \times 10^{-2}\%$ photon/electron for the homopolymer, due to the higher fluorescence quantum efficiency of the copolymer itself, in which the shorter conjugation chain limits the diffusion of the excitons to the quenching sites.

With another of this type of polymer (PPV copolymer II, Fig. 3), patterning of the emitting area is possible¹⁵. The emission color can be partly tuned by thermal treatment of the precursor polymer layer and use of an appropriate metal mask. This technique utilizes the fact that hydrogen chloride (generated when the precursor polymer is thermally treated at elevated temperatures) works as a catalyst for the formation of double bonds in the non-conjugated precursor polymer at elevated temperatures. Therefore, the masked area will have a different conjugation length from the part without a mask.

Gustafsson *et al.* proposed a unique cell structure that is composed almost entirely of polymeric materials¹⁶. The substrate, anode and emitter are poly(ethylene terephthalate), polyaniline and MEH-PPV, respectively. Only the cathode is not a polymer, calcium in this instance. Thus, this EL cell is flexible, and can be bent without failure.

The efficiency of the PPV cell has been improved by employment of the multilayer structure^{17,18}. One example utilizes an electron-transporting oxadiazole derivative layer, which is placed between the emitter layer and the cathode¹⁷. The injected holes are blocked by the two organic layers so that they efficiently recombine with electrons. The efficiency has been improved to about 0.8% photon/electron¹⁷.

Recently, electron-accepting cyano groups have been introduced into PPV derivatives so that the polymer (CN-PPV) can transport electrons¹⁹. A cell with a double layer of PPV and CN-PPV exhibits a high quantum efficiency of 4% photon/electron – one of the highest efficiencies ever reported. The emission originates from the CN-PPV layer in this cell; the PPV layer works as the hole transport layer.

Other conjugated polymers used for EL application include polyalkylthiophenes (PATs)²⁰⁻²³, polyalkylfluorene (PAF)²⁴, poly(*p*-phenylene) (PP)²⁵ and poly(1,4-naphthalene vinylene) (PNV)²⁶. The luminance of the cells utilizing the above polymers is, however, much lower than that of the PPV cell¹³. For instance, an EL efficiency of $3 \times 10^{-3}\%$ photon/electron has been reported for a PAT device²³, which is lower than that of PPV ($1 \times 10^{-2}\%$ photon/electron)¹⁴ with the same cell structure. This is probably due to the low quantum efficiency of the polymer as well as the cell structure employed. It is necessary to use a multilayer structure with an appropriate carrier transport layer if the emitter material is either hole-transporting or electron-transporting.

Non-conjugated polymers

One of the drawbacks of using conjugated polymers is the difficulty in obtaining blue emission owing to the

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

// H 0 5 B 33/22

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 5 B 33/22

技術表示箇所

REVIEWS

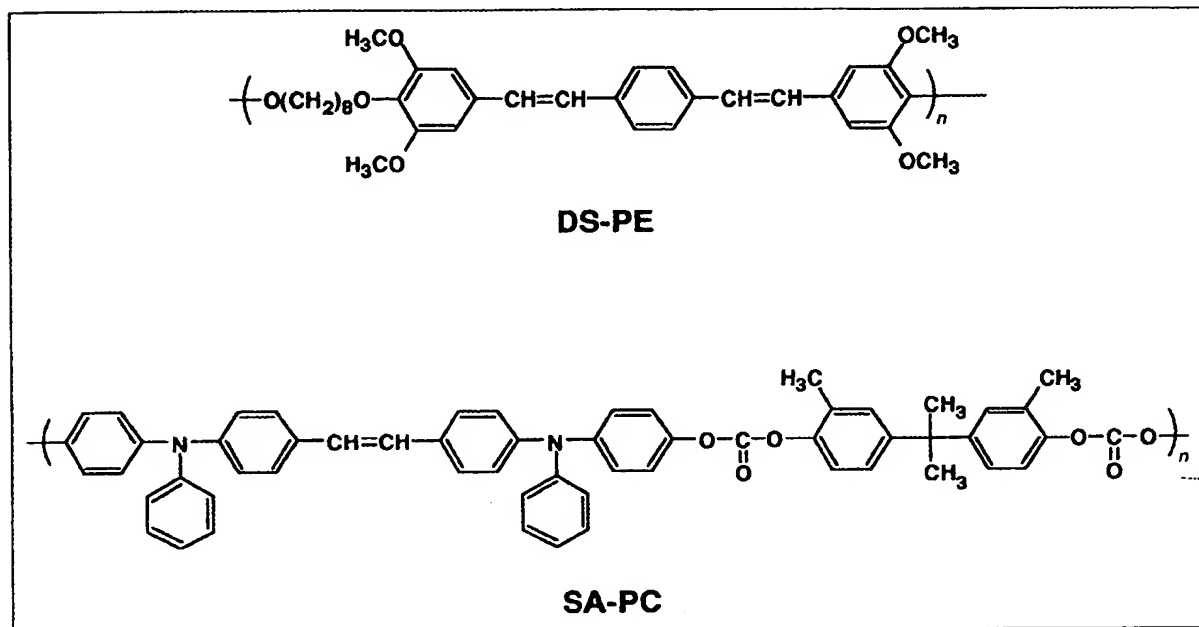


Fig. 4 Molecular structures of non-conjugated polymers: poly(1,8-octanedioxy-2,6-dimethoxy-1,4-phenylene-1,2-ethynylene-1,4-phenylene-1,2-ethynylene-3,5-dimethoxy-1,4-phenylene) (DS-PE); and polycarbonate-containing styrylamine (SA-PC).

extended π -conjugation in the polymer. It is therefore logical to move from conjugated to non-conjugated polymers in order to obtain blue luminescence. Such an approach has been taken by several research groups. For example, Yang *et al.* have synthesized a polymer containing a distyrylbenzene derivative in the polymer main chain (DS-PE)²⁷, see Fig. 4. The conjugated segment is separated by saturated bonds so that the π -conjugation in this copolymer is limited. They observed blue electroluminescence from this polymer in a single-layer-type cell.

A styrylamine-containing polymer (SA-PC) (Fig. 4) has been prepared by the group at Idemitsu Kosan Co., Ltd²⁸. Their polymer contains the hole-transporting styrylamine derivative unit in the main chain. A cell with a single-layer structure emits blue light with a luminance of 130 cd/m² at 11 V.

Our approach to obtaining bright blue luminescence is to use a multilayer-type cell with non-conjugated polymers²⁹. We have fabricated blue-light-emitting cells using PVK as the emitter. Since PVK is hole-transporting, an electron transport layer is inserted between PVK and the cathode. The cell emits bright violet-blue light peaking at 420 nm with a luminance of over 700 cd/m². The electron transport layer is a double layer of a 1,2,4-triazole derivative (TAZ) and Alq. TAZ possesses a wide band gap and electron-transporting properties, thus acting as the electron transport layer as well as an exciton confinement layer. The Alq layer serves as an electron-injecting layer, injecting electrons into the PVK layer through the TAZ layer. The light emitted from this device is not only intense but also the shortest wavelength so far reported for an organic EL device.

Molecularly doped polymers

Molecularly doped polymers are solid solutions of carrier transport materials molecularly doped into polymer matrixes. This class of polymer has advantages over

intrinsically carrier-transporting polymers in that the carrier transport can be controlled. Since the carrier transport in MDP systems is due to the carrier transport between the dopant molecules, transport properties such as mobility are easily controlled by adjusting the concentration and type of carrier transport molecules.

Taking advantage of such systems, bright single-layer-type devices have been fabricated. One of the early examples uses PVK as the binder polymer and an electron-transporting oxadiazole derivative as the electron-transporting dopant³⁰. Thus, holes are transported by means of the carbazole units and electrons by means of the dopant molecules. The balance of hole and electron injection is adjusted with ease by changing the concentration of the dopant. From this cell, a luminance of over 1000 cd/m² is observed when about 1% of coumarin-6 is used as the emitting center. The mechanism of dopant emission has been explained in terms of carrier trapping, in which injected carriers are trapped at the dopant sites where the carrier recombination occurs. It is therefore a requirement that the dopant molecules have a lower ionization potential and a higher electron affinity than the carrier transport molecules.

Another example is the system using poly(methyl methacrylate) (PMMA), Alq and TPD as the binder polymer, electron-transporting dopant and hole-transporting dopant, respectively³¹. In this cell, since carrier transport is controlled by adjusting the dopant concentration, the ratio Alq : TPD has an important bearing on the brightness of the emission. When the Alq : TPD ratio is 3 : 2, the efficiency is the greatest. This result reflects the difference in the carrier drift mobility of the two dopants: 10⁻⁵ cm²/Vs for Alq and 10⁻³ cm²/Vs for TPD. So, it is important to balance the concentration of the injected carriers in single-layer-type devices.

MDPs are also quite useful for tuning the emission color. Since the polymer layer is fabricated by coating

techniques such as spin-coating and dip-coating, the number and the concentration of the dopant molecules can be easily controlled. For example, the above-mentioned PMMA system has an emission color of green, originating from Alq, and the color can be changed by doping the polymer layer with fluorescent dyes³². When an orange-red fluorescent dye (DCM-1) is used as the additional dopant, the emission color changes from green to orange-red. However, it is impossible to obtain a blue color in this system because of the low excited energy level of the Alq molecule.

We have therefore utilized PVK as the host polymer. Since the excited energy level of the carbazole group is high, any color, in principle, can be obtained in this system by choosing a suitable doping method. In the multi-layer-type cell having PVK as the emitter, three primary colors, blue (450 nm), green (504 nm) and red (580 nm), can be obtained by doping the PVK layer with 1,1,4,4-tetraphenyl-1,3-butadiene (TPB), coumarin-6 or DCM-1, respectively³³. A photograph of a blue-light-emitting device is shown in Fig. 5. The excitation mechanism in the doped polymer system is not clear yet; but a Förster-type energy transfer from the host polymer and/or carrier trapping at the dopant site is possible.

The dye-doping method with an appropriate polymer system is particularly useful for obtaining white light. Because white light emission requires light beams of three primary colors, three kinds of emitting center are, in principle, necessary. By taking advantage of a polymer emitter that is prepared by solution casting, such a system can be easily realized by molecularly doping three kinds of fluorescent dyes into the polymer emitter layer. For example, in the above PVK system, when the three fluorescent dyes with different colors are doped together into the polymer layer, with an appropriate concentration of the dopants, the cell emits white light having a spectrum that consists of the emissions from each dopant³⁴. A maximum luminance of over 3000 cd/m² can be

achieved, which is as bright as a fluorescent lamp. Since a white-light-emitting device can find a variety of applications, such as illumination light sources and backlights for liquid crystal displays, this type of device may attract more attention than monochromatic EL devices.

Conclusions

Organic EL devices have been greatly improved in the past few years. The performance of these EL devices is now comparable to commercially available light-emitting devices such as semiconductor-based LEDs and inorganic EL devices. Some of the organic devices show even better performance than their commercial counterparts; all colors in the visible region are obtainable at high brightness levels, which is still difficult to achieve for semiconductor-based LEDs.

Although there are problems, such as their stability and efficiency, these problems can often be solved by materials design, and this is the major advantage of organic materials over inorganic ones. To this end, composite materials such as a dye-doped polymer system may be one of the choices, because this system utilizes the structural stability of a polymer and the high quantum efficiency of fluorescent dyes. In my opinion, this system should attract more attention to further improve the device performance.

Acknowledgements

Special thanks are due to Professors Katsutoshi Nagai and Katsuro Okuyama of Yamagata University for their contribution to our work. And our work in this area would not have been possible without the hard work of talented co-workers: Masafumi Kohda and Kenichi Hongawa.

References

- 1 Pope, M., Kallmann, H.P. and Magnante, P. (1963) *J. Chem. Phys.* 38, 2042
- 2 Helfrich, W. and Schneider, W.G. (1965) *Phys. Rev. Lett.* 14, 229
- 3 Tang, C.W. and Vanslyke, S.A. (1987) *Appl. Phys. Lett.* 51, 913
- 4 Murayama, R. et al. (1993) *Extended Abstracts (The 54th Autumn Meeting, 1993) of the Japan Society of Applied Physics*, p. 1127
- 5 Fujii, T. et al. (1991) *J. Photopolym. Sci. Technol.* 4, 135
- 6 Kido, J., Nagai, K., Okamoto, Y. and Skotheim, T. (1991) *Appl. Phys. Lett.* 59, 2760
- 7 Kido, J., Guo, Y., McBreen, J., Nagai, K. and Okamoto, Y. (1992) *Polym. Adv. Technol.* 3, 429
- 8 Kido, J., Hongawa, K., Kohda, M., Nagai, K. and Okuyama, K. (1992) *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, L960
- 9 Kanai, H., Saita, A. and Sato, A. (1993) *Extended Abstracts (The 54th Autumn Meeting, 1993) of the Japan Society of Applied Physics*, p. 1121
- 10 Kido, J., Harada, G., Hongawa, K. and Nagai, K. (1994) *Extended Abstracts (The 41st Spring Meeting, 1994) of the Japan Society of Applied Physics and Related Societies*, p. 1075
- 11 Sugihara, M., Ogino, K., Sato, H., Ito, Y. and Minato, T. (1993) *Polym. Prepr., Jpn* 42, 2860
- 12 Burroughes, J.H. et al. (1990) *Nature* 347, 539
- 13 Braun, D. and Heeger, A.J. (1991) *Appl. Phys. Lett.* 58, 1982
- 14 Burn, P.L. et al. (1992) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 32
- 15 Burn, P.L. et al. (1992) *Nature* 356, 47
- 16 Gustafsson, G. et al. (1992) *Nature* 357, 477
- 17 Brown, A.R. et al. (1992) *Appl. Phys. Lett.* 61, 2793
- 18 Brown, A.R. et al. (1992) *Chem. Phys. Lett.* 200, 46
- 19 Greenham, N.C., Moratti, S.C., Bradley, D.D.C., Friend, R.H.

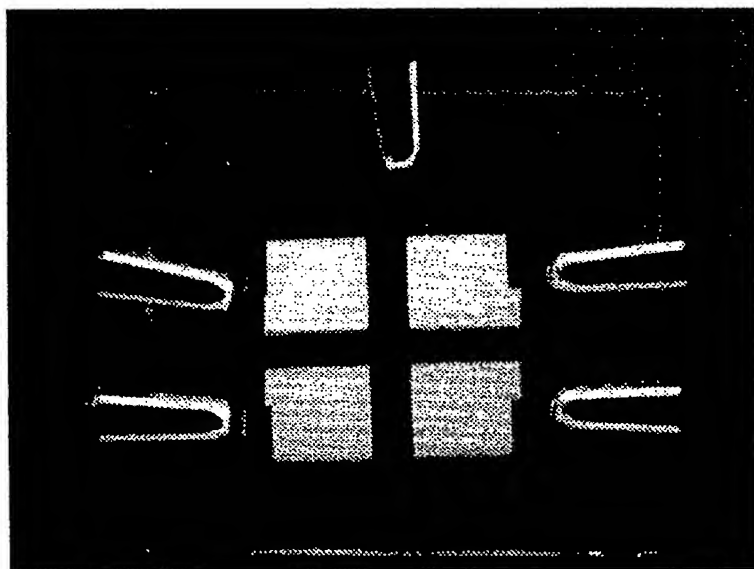


Fig. 5 A blue-light-emitting EL device having a dye-doped PVK layer as the emitter layer. The cell structure is a sequence of layers, ITO, PVK (400 nm), TAZ (200 nm), Alq (300 nm), Mg-Ag (alloy), and PVK is doped with 3 mol% of 1,1,4,4-tetraphenyl-1,3-butadiene.

- and Holmes, A.B. (1993) *Nature* 365, 628
- 20 Ohmori, Y., Uchida, M., Muro, K. and Yoshino, K. (1991) *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, L1938
 - 21 Ohmori, Y., Uchida, M., Muro, K. and Yoshino, K. (1991) *Solid State Commun.* 80, 605
 - 22 Ohmori, Y., Morishita, C., Uchida, M. and Yoshino, K. (1992) *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, L568
 - 23 Braun, D., Gustafsson, G., McBranch, D. and Heeger, A.J. (1992) *J. Appl. Phys.* 72, 564
 - 24 Ohmori, Y., Uchida, M., Muro, K. and Yoshino, K. (1991) *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, L1941
 - 25 Grem, G., Leditzky, G., Ullrich, B. and Leising, G. (1992) *Adv. Mater.* 4, 36
 - 26 Onoda, M., Uchida, M., Ohmori, Y. and Yoshino, K. (1993) *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, 3895
 - 27 Yang, Z., Sokolik, I. and Karasz, F.E. (1993) *Macromolecules* 26, 1188
 - 28 Hosokawa, C., Kawasaki, N., Sakamoto, S. and Kusumoto, T. (1993) *Appl. Phys. Lett.* 62, 3238
 - 29 Kido, J., Hongawa, K., Okuyama, K. and Nagai, K. (1993) *Appl. Phys. Lett.* 63, 2627
 - 30 Mori, Y., Endo, H. and Hayashi, Y. (1992) *Oyo Buturi* 61, 1044
 - 31 Kido, J., Kohda, M., Okuyama, K. and Nagai, K. (1992) *Appl. Phys. Lett.* 61, 761
 - 32 Kido, J., Kohda, M., Hongawa, K., Okuyama, K. and Nagai, K. (1993) *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 227, 277
 - 33 Kido, J., Hongawa, K., Nagai, K. and Okuyama, K. (1994) *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 84, 81
 - 34 Kido, J., Hongawa, K., Okuyama, K. and Nagai, K. (1994) *Appl. Phys. Lett.* 64, 815

Macromolecular Fullerene Chemistry

Kurt E. Geckeler

The new carbon allotrope C₆₀ is a fascinating molecule that has opened up a new area of chemistry. Macromolecular fullerene derivatives allow the combination of the unusual properties of fullerenes with the specific properties of many polymers. Thus, macromolecular modification of fullerenes can provide and tailor polymeric materials with interesting properties, such as electronic, magnetic, mechanical, catalytic and optical properties. This review outlines the synthetic concepts of macromolecular fullerene chemistry and the different classes of polymeric fullerene derivatives. The fullerene-containing polymers reported so far are discussed and the application potential of these materials highlighted.

Since the discovery of buckminsterfullerene (C₆₀)¹ and the subsequent development of methods for access in macroscopic amounts², a versatile functionalization chemistry has been developed³⁻⁶. Organic chemists have carried out a great variety of chemical reactions with this molecule, for example, arylation, halogenation, hydroxylation, alkoxylation and osmylation⁵⁻⁷. With the availability of fullerenes in preparative amounts, they have also become of increasing interest to polymer chemists. However, although more than 1300 papers on fullerenes have already appeared⁸, there are relatively few macromolecular fullerene derivatives among the large number of organic fullerene derivatives reported.

The terminology is not precisely defined as yet, as indicated by the different designations of the basic molecule itself, such as 'fullerene', 'buckminsterfullerene' and 'buckyball'^{3,5,7}. The term 'fullerene' is used in this review

for buckminsterfullerene, C₆₀, but also for its corresponding homologues, if applicable. 'Polyfullerenes' or 'fullerene polymers' should not be used as a general term but restricted to those derivatives that are obtained by direct polymerization of fullerene or its derivatives. Such *in-chain* derivatives contain the fullerene moieties in the polymer backbone. On the other hand, in *on-chain* polymers the fullerenes are attached via the side-chains onto the polymer backbone. As a general term, preference should be given to 'macromolecular fullerenes' or 'fullerene-containing polymers'.

Macromolecular functionalization concepts

The synthesis of macromolecular fullerene derivatives comprises two principal approaches: the first starting from fullerene itself or polymerizable monomeric derivatives by using one of the conventional polyreactions⁸, which is mainly employed for the preparation of *in-chain* products; and the second using preformed precursor polymers with subsequent introduction of fullerene or a reactive fullerene derivative, according to organic reaction mechanisms and without changing the molecular mass of the polymer (polymer-analogous reaction). Because of the different types of polyreactions and polymer-analogous derivatization reactions, quite a number of different macromolecular derivatives based on the corresponding monomers or precursor polymers can be obtained (Fig. 1).

Due to the multifunctional nature of fullerene, the derivatization of fullerene often produces a large number of products. These derivatives are then difficult to separate and characterize. However, the multifunctionality of fullerene opens the possibility for a versatile two-dimensional and three-dimensional exohedral modification, that is, a modification outside the spherical molecule of fullerene.

Kurt E. Geckeler Institute of Organic Chemistry, University of Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen, Germany.

10

11

Organic Two-Layer Light-Emitting Diodes Based on High- T_g Hole-Transporting Polymers with Different Redox Potentials

Erika Bellmann,[†] Sean E. Shaheen,[‡] Robert H. Grubbs,^{*,†} Seth R. Marder,[§] Bernard Kippelen,[‡] and Nasser Peyghambarian[‡]

Arnold and Mabel Beckman Laboratories of Chemical Synthesis, Division of Chemistry and Chemical Engineering, California Institute of Technology, Pasadena, California 91125, Optical Sciences Center, University of Arizona, Tucson, Arizona 85721, and Department of Chemistry, University of Arizona, Tucson, Arizona 85721

Received September 8, 1998. Revised Manuscript Received November 13, 1998

A series of soluble arylamine-based hole-transporting polymers with glass transition temperatures in the range of 130–150 °C have been synthesized. The synthetic methodology allows facile substitution of the aryl groups on the amine with electron-withdrawing and electron-donating moieties, which permits tuning of the redox potential of the polymer. These polymers have been used as hole-transport layers (HTLs) in two-layer light-emitting diodes ITO/HTL/Alq/Mg [ITO = indium tin oxide, Alq = tris(8-quinolinato)aluminum]. The maximum external quantum efficiency of the device increases if the redox potential of the HTL is increased to facilitate reduction of the positive charge carriers at the HTL/Alq interface. A fluorinated hole-transport polymer with a relatively large redox potential (390 mV vs ferrocenium/ferrocene) yielded the device with the highest external quantum efficiency of 1.25% photons/e⁻. The device stability, however, follows the opposite trend. The device with the most electron-rich HTL exhibited the best performance after prolonged usage.

Introduction

Many organic light-emitting diodes (LEDs) are two-layer devices with a hole-transporting layer (HTL) between the anode [most commonly indium tin oxide (ITO)] and the electroluminescent layer (EL) (Figure 1). The hole-transporting material traps the electrons inside the EL but allows hole injection into the EL. This facilitates exciton formation inside the EL or at the HTL/EL interface, consequently improving the overall device characteristics. Three key properties of the hole-transport material impact the performance of the device: (i) the hole mobility within the material, (ii) its redox potential, and (iii) its thermal/electrochemical stability.

Hole mobilities in organic materials have been widely studied,^{1–5} and they have been shown to correlate with device performance.⁶ The redox potential determines how easily the material is oxidized at the anode/HTL interface (Figure 1, reaction 1), or how easily its radical

cation is reduced at the HTL/EL interface (Figure 1, reactions 2 and 3). Relatively electron-rich compounds are commonly used as hole-transport materials, since facile hole injection at the anode/HTL interface is believed to promote device function.^{7,8} However, hole-transporting materials with a lower redox potential and a lower energetic barrier for hole injection at the anode/HTL interface also have a higher barrier for hole injection into the EL (Figure 2a).

Another pathway for exciton formation is the generation of the EM* emissive state (EM = electroluminescent moiety) through reaction of the radical cation of the hole-transport material with the EM^{-•} species⁹ (Figure 1, reaction 3). This process can occur if the energy difference between the LUMO of the emitter and the HOMO of the hole-transport material is larger than the energy of the EM* emissive state. This reaction proceeds more readily for larger LUMO(EM)/HOMO(HTM) differences. Figure 2b illustrates how a lower energetic barrier for hole injection at the anode/HTL interface is associated with a smaller driving force for the EM* formation via this pathway.

Thus, facile hole injection from the anode appears to be counterbalanced by increased energetic barriers for the reactions at the HTL/EL interface. Therefore, it is

[†] California Institute of Technology.

[‡] Optical Sciences Center, University of Arizona.

[§] Department of Chemistry, University of Arizona.

(1) Bässler, H. *Phys. Status Solidi (b)* 1993, 175, 15 and references therein.

(2) Van der Auweraer, M.; De Schryver, F. C.; Borsenberger, P. M.; Fitzgerald, J. J. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 8808.

(3) Borsenberger, P. M.; Pautmeier, L.; Richert, R.; Bässler, H. *J. Chem. Phys.* 1991, 94, 8276.

(4) Gruenbaum, W. T.; Sorriero, L. J.; Borsenberger, P. M.; Zumbulyadis, N. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1996, 35, 2714.

(5) Heun, S.; Borsenberger, P. M. *Physica B* 1995, 216, 43.

(6) Bellmann, E.; Shaheen, S. E.; Thayumanavan, S.; Barlow, S.; Grubbs, R. H.; Marder, S. R.; Kippelen, B.; Peyghambarian, N. *Chem. Mater.* 1998, 10, 1668.

(7) Tsutsui, T. *MRS Bull.* 1997, June, 39 and references therein.

(8) Adachi, C.; Nagai, K.; Tamoto, M. *Appl. Phys. Lett.* 1995, 66, 2679.

(9) Anderson, J. D.; McDonald, E. M.; Lee, P. A.; Anderson, M. L.; Ritchie, E. L.; Hall, H. K.; Hopkins, T.; Padias, A.; Thayumanavan, S.; Barlow, S.; Marder, S. R.; Jabbour, G. E.; Shaheen, S. E.; Kippelen, B.; Peyghambarian, N.; Wightman, R. M.; Armstrong, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 9646.

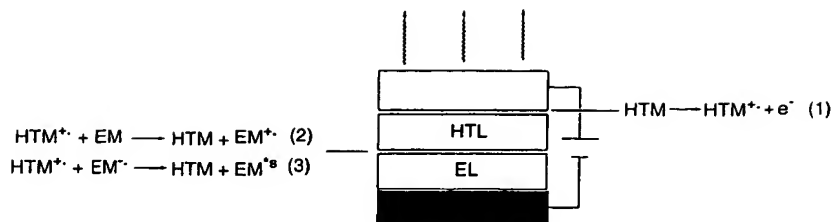


Figure 1. Schematic representation of a two-layer organic LED (HTL = hole-transport layer, EL = electroluminescent layer, HTM = hole-transport moiety, EM = electroluminescent moiety).

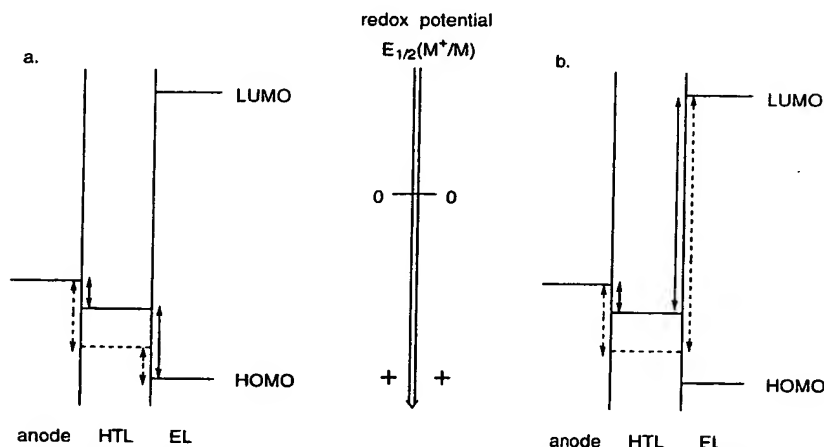


Figure 2. Schematic representation of the energy barriers at the anode/HTL and the HTL/EL interfaces for different redox potentials of the hole-transport material.

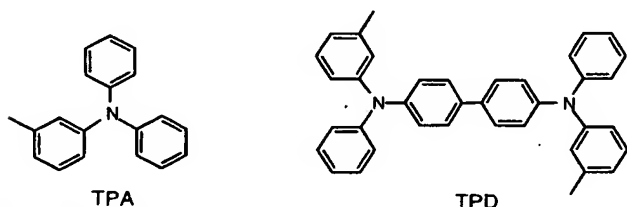


Figure 3. Structures of TPA and TPD.

difficult to predict which redox behavior of the hole-transport material is optimal for the overall device performance. This motivated us to prepare hole-transport polymers with different redox potentials and to examine the effect of the redox potential on the characteristics of a two-layer LED.

We report the synthesis of a series of analogous hole-transport polymers with systematic variation of the redox potential. The hole-transporting functionalities are derivatives of the well-studied organic hole-transporting molecules TPA and TPD⁷ (Figure 3). Since high glass transition temperatures have been found to increase the thermal and long-term stability of the device,¹⁰ we have covalently incorporated the TPA and TPD derivatives into high-*T_g* polymers. Furthermore, by preparing a high molecular weight hole-transporting material, we have achieved desirable film-formation properties. We report device data for two-layer LEDs with ITO as the anode, tris(8-quinolinato)aluminum (Alq) as the electroluminescent material, and magnesium as the cathode.

Experimental Section

General. All syntheses were carried out under argon, which was purified by passage through columns of BASF R-11 catalyst (Chemalog) and 4 Å molecular sieves (Linde). NMR spectra were recorded on a GE QE-300 Plus (300 MHz for ¹H, 75 MHz for ¹³C) spectrometer. Gel permeation chromatograms were obtained on a HPLC system using an Altex model 110A pump, a Rheodyne model 7125 injector with a 100 μL injection loop, American Polymer Standards 10 μm mixed bed columns, a Knauer differential refractometer, and CH₂Cl₂ as eluent at a 1.0 mL/min flow rate. Cyclic voltammetry was conducted using a glassy carbon working electrode, a platinum auxiliary electrode, and a AgCl/Ag pseudoreference electrode in 0.1 N solutions of tetrabutylammonium hexafluorophosphate in methylene chloride. Redox potentials were referenced to the ferrocene/ferrocenium couple (*E*_{1/2} (ferrocenium/ferrocene) = 0 V). Differential scanning calorimetry was carried out on a Perkin-Elmer DSC-7 with a scan rate of 10 °C/min. Thermal gravimetric analysis was performed under nitrogen at a heating rate of 10 °C/min using a Shimadzu TGA-50 device and aluminum pans. UV-vis spectra were recorded using a Hewlett-Packard HP 8453 spectrometer. High-resolution mass spectra were provided by the Southern California Mass Spectrometry Facility (University of California at Riverside) and by Mass Spectrometry Facility of University of California at Los Angeles. Elemental analyses were performed by Midwest Microlabs.

Materials. Toluene and tetrahydrofuran were distilled from Na/benzophenone. Methylene chloride used in cyclic voltammetry measurements was dried and degassed by passage through drying columns.¹¹ Samples of molecular TPD derivatives were provided by Dr. Stephen Barlow and Dr. S. Thayumanavan. 1-bromo-4-(*m*-tolylphenylamino)benzene (4b) was prepared as previously reported.⁶ All other reagents and starting materials were purchased from Aldrich Chemical Co. or Strem Chemicals and used as received, unless otherwise noted.

(10) (a) Tanaka, H.; Tokito, S.; Taga, Y.; Okada, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1996, 2175. (b) Thelakkat, M.; Schmidt, H.-W. *Adv. Mater.* 1998, 10, 219. (c) Katsuma, K.; Shirota, Y. *Adv. Mater.* 1998, 10, 223.

(11) Pangborn, A. B.; Giardello, M. A.; Grubbs, R. H.; Rosen, R. K.; Timmers, F. J. *Organometallics* 1996, 15, 1518.

Preparation of 4-Bromo-4'-(*m*-tolyl-*p*-methoxyphenylamino)biphenyl (1a). Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) (Pd₂dba₃) (618 mg, 0.67 mmol), 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene (dppf) (561 mg, 1 mmol), and 3-bromotoluene (7.7 g, 45 mmol) were dissolved in 400 mL of dry toluene and stirred for 15 min. Sodium *tert*-butoxide (5.2 g, 54 mmol) and *p*-methoxyaniline (5.5 g, 45 mmol) were then added. The reaction mixture was warmed to 100 °C for 3 h. Thereafter, 4,4'-dibromobiphenyl (42 g, 135 mmol) and sodium *tert*-butoxide (5.2 g, 54 mmol) were added, and the reaction mixture was heated to 100 °C for 16 h. The reaction mixture was partitioned between water and ether, and the aqueous layer was extracted with ether. The combined organic fractions were dried over MgSO₄, and the solvent was evaporated under reduced pressure. Column chromatography (silica, hexanes) afforded 19.3 g (84%) of product 1a: ¹H NMR (CD₂Cl₂) δ 7.57–7.37 (m, 6H), 7.15–6.97 (m, 6H), 6.91–6.80 (m, 4H), 3.78 (s, 3H), 2.24 (s, 3H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂) δ 157.1, 148.7, 148.3, 141.0, 140.2, 139.7, 132.8, 132.4, 129.6, 128.6, 128.1, 127.9, 124.9, 124.1, 122.7, 121.4, 121.1, 115.4, 56.0, 21.8; HRMS calcd for C₂₆H₂₂⁸¹BrNO [M⁺] 445.0885, found 445.0864. Anal. Calcd for C₂₆H₂₂BrNO: C, 69.94; H, 4.46; N, 3.26. Found: C, 69.69; H, 4.49; N, 3.15.

Preparation of 4-Bromo-4'-(*m*-tolylphenylamino)biphenyl (2a). 2a was prepared by analogy to 1a using aniline instead of *p*-methoxyaniline in 66% yield: ¹H NMR (CD₂Cl₂) δ 7.58–7.53 (m, 2H), 7.49–7.43 (m, 4H), 7.29 (dt, *J* = 2.1, 7.8 Hz, 2H), 7.19 (bd t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.14–7.03 (m, 5H), 6.98 (bd s, 1H), 6.92 (bd dt, 2H, *J* = 1.8, 7.6 Hz, 2H), 2.24 (s, 3H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂) δ 147.5, 147.4, 147.2, 139.3, 139.1, 133.0, 131.5, 129.0, 128.9, 127.9, 127.2, 125.1, 124.1, 123.9, 123.2, 122.7, 121.6, 120.5, 20.9; HRMS calcd for C₂₅H₂₀⁸¹BrN [M⁺] 415.0759, found 415.0753. Anal. Calcd for C₂₅H₂₀BrN: C, 72.47; H, 4.87; N, 3.38. Found: C, 72.24; H, 4.82; N, 3.34.

Preparation of 4-Bromo-4'-(*m*-tolyl-*m*-fluorophenylamino)biphenyl (3a). 3a was prepared by analogy to 1a using *m*-fluoroaniline instead of *p*-methoxyaniline in 62% yield: ¹H NMR (CD₂Cl₂) δ 7.60–7.42 (m, 6H), 7.25–7.12 (m, 4H), 7.02–6.67 (m, 6H), 2.24 (s, 3H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂) δ 165.7, 162.4, 150.2, 150.0, 147.6, 147.4, 140.2, 140.0, 134.9, 132.4, 130.9, 130.7, 129.9, 128.8, 128.3, 126.7, 125.6, 125.1, 123.2, 121.6, 119.1, 110.5, 110.2, 109.5, 109.2, 21.8; HRMS calcd for C₂₅H₁₉⁷⁹BrF₂N [M⁺] 433.0664, found 433.0663. Anal. Calcd for C₂₅H₁₉BrF₂N: C, 69.45; H, 4.43; N, 3.24. Found: C, 69.66; H, 4.45; N, 3.28.

Preparation of 4-Bromo-4'-(*m*-tolyl-3,5-difluorophenylamino)biphenyl (5a). 5a was prepared by analogy to 1a using 3,5-difluoroaniline instead of *p*-methoxyaniline in 69% yield: ¹H NMR (CD₂Cl₂) δ 7.60–7.42 (m, 8H), 7.25–7.15 (m, 4H), 7.01 (bd m, 2H), 6.53 (m, 2H), 6.38 (m, 1H), 2.24 (s, 3H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂) δ 165.9, 165.7, 162.6, 162.4, 150.9, 146.8, 146.7, 140.4, 139.9, 136.0, 132.4, 130.0, 128.9, 128.4, 127.3, 126.4, 126.0, 123.8, 121.9, 121.7, 104.7, 104.6, 104.5, 104.3, 97.2, 96.8, 96.5, 21.8; HRMS calcd for C₂₅H₁₈⁷⁹BrF₂N [M⁺] 449.0583, found 449.0590. Anal. Calcd for C₂₅H₁₈BrF₂N: C, 66.68; H, 4.03; N, 3.11. Found: C, 66.36; H, 4.00; N, 3.11.

Preparation of 4-(*m*-Tolyl-*p*-methoxyphenylamino)-4'-(*p*-methoxybenzyl-*p*-bromophenylamino)biphenyl (1b). 1b was prepared by analogy to 1a from 1a and *p*-methoxyaniline followed by the addition of 1,4-dibromobenzene in 65% yield. Purification was accomplished by column chromatography on silica gel with hexanes followed by 20% toluene in hexanes: ¹H NMR (CD₂Cl₂) δ 7.41 (bd t, *J* = 8.1 Hz, 4H), 7.29 (bd d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.06 (m, 10H), 6.87 (m, 8H), 3.78 (s, 6H), 2.24 (s, 3H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂) δ 157.3, 156.9, 148.5, 147.9, 146.9, 141.1, 140.5, 139.6, 135.3, 134.0, 132.5, 129.5, 128.1, 127.9, 127.7, 127.6, 124.5, 124.3, 124.0, 123.7, 123.1, 121.0, 115.4, 115.3, 114.1, 56.0, 21.8; HRMS calcd for C₃₉H₃₃⁸¹BrN₂O₂ [M⁺] 642.1705, found 642.1711. Anal. Calcd for C₃₉H₃₃BrN₂O₂: C, 73.01; H, 5.18; N, 4.37. Found: C, 72.82; H, 5.15; N, 4.31.

Preparation of 4-(*m*-Tolylphenylamino)-4'-(*m*-tolyl-*p*-bromophenylamino)biphenyl (2b). 2b was prepared by analogy to 1a from 2a and 3-aminotoluene followed by the

addition of 1,4-dibromobenzene in 63% yield. Purification was accomplished by column chromatography on silica gel with hexanes followed by 20% toluene in hexanes: ¹H NMR (CD₂Cl₂) δ 7.50–7.40 (m, 4H), 7.35–7.30 (m, 2H), 7.28–7.21 (m, 2H), 7.18–7.00 (m, 9H), 6.98–6.85 (m, 8H), 2.24 (s, 6H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂) δ 148.3, 148.1, 147.7, 147.6, 147.5, 146.9, 140.0, 139.8, 135.7, 134.8, 132.6, 129.7, 129.6, 129.5, 128.7, 127.8, 127.7, 126.0, 125.7, 125.6, 124.94, 124.87, 124.76, 124.5, 124.4, 123.3, 122.4, 122.2, 115.0, 21.8; HRMS calcd for C₃₈H₃₁⁸¹BrN₂ [M⁺] 596.1650, found 596.1649. Anal. Calcd for C₃₈H₃₁BrN₂: C, 76.63; H, 5.25; N, 4.70. Found: C, 76.85; H, 5.55; N, 4.36.

Preparation of 4-(*m*-Tolyl-*m*-fluorophenylamino)-4'-(*m*-fluorophenyl-*p*-bromophenylamino)biphenyl (3b). 3b was prepared by analogy to 1a from 3a and *m*-fluoroaniline followed by the addition of 1,4-dibromobenzene in 63% yield. Purification was accomplished by column chromatography on silica gel with hexanes followed by 10% ethyl acetate in hexanes: ¹H NMR (CD₂Cl₂) δ 7.52 (dd, *J* = 8.4, 6.3 Hz, 4H), 7.41 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.28–7.12 (m, 8H), 7.07–6.93 (m, 5H), 6.90–6.65 (m, 5H), 2.24 (s, 3H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂) δ 164.8, 161.6, 149.4, 149.3, 148.8, 148.6, 146.6, 146.2, 146.0, 145.5, 139.3, 135.7, 134.7, 132.1, 130.1, 130.0, 129.9, 129.8, 129.0, 128.7, 127.9, 127.8, 127.2, 125.8, 125.6, 124.8, 124.5, 124.4, 122.2, 118.5, 118.0, 115.5, 110.0, 109.6, 109.4, 109.1, 109.0, 108.8, 108.3, 108.0, 21.8; HRMS calcd for C₃₇H₂₇⁸¹BrF₂N₂ [M⁺] 618.1305, found 618.1310. Anal. Calcd for C₃₇H₂₇BrF₂N₂: C, 71.97; H, 4.41; N, 4.54. Found: C, 72.13; H, 4.81; N, 4.73.

Preparation of 4-(*m*-Tolyl-3,5-difluorophenylamino)-4'-(3,5-difluorophenyl-*p*-bromophenylamino)biphenyl (5b). 5b was prepared by analogy to 1a from 5a and 3,5-difluoroaniline followed by the addition of 1,4-dibromobenzene in 62% yield. Purification was accomplished by column chromatography on silica gel with hexanes followed by 20% toluene in hexanes: ¹H NMR (CD₂Cl₂) δ 7.67–7.62 (m, 2H), 7.58–7.49 (m, 4H), 7.34–7.11 (m, 8H), 7.02–6.93 (m, 3H), 6.86–6.80 (m, 1H), 6.53–6.31 (m, 4H), 2.24 (s, 3H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂) δ 165.5, 165.3, 165.0, 164.9, 164.8, 150.8, 150.65, 150.5, 146.4, 145.8, 145.7, 140.3, 140.0, 136.4, 135.5, 132.7, 132.6, 130.4, 129.7, 129.2, 128.4, 128.0, 127.9, 127.8, 126.9, 125.9, 125.4, 123.4, 122.8, 121.3, 104.2, 104.1, 103.9, 103.8, 103.7, 98.0, 97.6, 96.6, 96.2, 95.9, 95.5, 95.1, 94.8, 21.8; HRMS calcd for C₃₇H₂₅⁷⁹BrF₄N₂ [M⁺] 652.1135, found 652.1137. Anal. Calcd for C₃₇H₂₅BrF₄N₂: C, 68.04; H, 3.24; N, 4.28. Found: C, 68.17; H, 3.44; N, 4.11.

Preparation of 4-(*m*-Tolyl-*p*-methoxyphenylamino)-4'-(*p*-methoxyphenyl-*p*-vinylphenylamino)biphenyl (1). *Method 1.* 1b (3 g, 4.67 mmol), palladium acetate (26.2 mg, 0.12 mmol), and tris(*o*-tolyl)phosphine were dissolved in 15 mL of toluene. Diethoxymethylvinylsilane (2.25 g, 14 mmol) and tributylammoniumfluoride (21 mL of a 1M solution in tetrahydrofuran, 14 mmol) were added to the solution, and the reaction mixture was heated to 100 °C for 4 h. *Method 2.* 1b (3 g, 4.67 mmol), tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (136 mg, 0.12 mmol), and 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol (2–5 mg) were dissolved in 25 mL of toluene. Tributyl(vinyl)tin (1.8 g, 5.6 mmol) was added to the solution, and the mixture was heated to 100 °C for 3 h. Purification of the product was achieved through column chromatography (silica, 10% ethyl acetate in hexanes).

The yields were 83% for method 1 and 92% for method 2: ¹H NMR (CD₂Cl₂) δ 7.46–7.38 (m, 4H), 7.30–7.20 (m, 2H), 7.16–6.97 (m, 12H), 6.94–6.89 (m, 6H), 6.66 (dd, *J* = 10.8, 17.7 Hz, 1H), 5.63 (d, *J* = 17.7 Hz, 1H), 5.13 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 3.78 (s, 6H), 2.24 (s, 3H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂) δ 157.1, 156.9, 148.5, 148.3, 147.8, 147.6, 143.3, 141.1, 140.8, 139.6, 136.8, 134.9, 134.5, 134.2, 134.1, 131.7, 129.7, 129.5, 128.0, 127.9, 127.5, 124.5, 123.8, 123.6, 123.5, 123.4, 123.2, 122.8, 122.7, 122.5, 121.0, 115.4, 115.3, 112.1, 56.0, 21.8; HRMS calcd for C₄₁H₃₆N₂O₂ [M⁺] 588.2777, found 588.2787. Anal. Calcd for C₄₁H₃₆N₂O₂: C, 83.64; H, 6.16; N, 4.76. Found: C, 83.74; H, 6.52; N, 4.63.

Preparation of 4-(*m*-Tolylphenylamino)-4'-(*m*-tolyl-*p*-vinylphenylamino)biphenyl (2). 2 was prepared by

analogy to **1** from **2b** in yields of 64% for method 1 and 76% for method 2. Purification was accomplished by column chromatography on silica gel with 5% ethyl acetate in hexanes: ^1H NMR (CD_2Cl_2) δ 7.45 (dd, $J = 2.4, 8.7$ Hz, 4H), 7.32–7.22 (m, 4H), 7.18–6.97 (m, 12H), 6.95–6.85 (m, 5H), 6.66 (dd, $J = 11.1, 17.7$ Hz, 1H), 5.64 (d, $J = 17.7$ Hz, 1H), 5.13 (d, $J = 11.1$ Hz, 1H), 2.24 (s, 6H); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2) δ 148.3, 148.1, 148.0, 147.9, 147.4, 147.1, 139.9, 139.8, 136.7, 135.3, 135.0, 134.9, 133.5, 132.3, 129.7, 129.6, 129.2, 127.7, 127.5, 125.9, 125.7, 124.8, 124.4, 124.0, 123.2, 122.4, 122.2, 112.4, 21.8; HRMS calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_2$ [M^+] 542.2722, found 542.2728. Anal. Calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_2$: C, 88.52; H, 6.31; N, 5.16. Found: C, 88.53; H, 6.58; N, 4.98.

Preparation of 4-(*m*-Tolyl-*m*-fluorophenylamino)-4'-(*m*-fluorophenyl-*p*-vinylphenylamino)biphenyl (3**).** **3** was prepared by analogy to **1** from **3b** in yields of 66% for method 1 and 92% for method 2. Purification was accomplished by column chromatography on silica gel with 20% toluene in hexanes: ^1H NMR (CD_2Cl_2) δ 7.53–7.45 (m, 4H), 7.36–7.26 (m, 2H), 7.22–7.04 (m, 9H), 6.93 (bd t, $J = 7.8$ Hz, 3H), 6.87–6.62 (m, 7H), 5.67 (d, $J = 17.7$ Hz, 1H), 5.18 (d, $J = 11.1$ Hz, 1H), 2.24 (s, 6H); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2) δ 165.6, 162.4, 150.3, 150.1, 149.9, 149.8, 147.5, 147.2, 147.0, 146.6, 140.1, 136.6, 136.2, 136.0, 135.7, 130.6, 130.0, 129.8, 128.3, 128.0, 127.7, 126.5, 125.6, 125.4, 125.3, 125.1, 124.3, 123.0, 119.2, 118.8, 113.1, 110.6, 110.3, 110.2, 110.0, 109.9, 109.6, 109.3, 109.1, 109.0, 108.8, 21.8; HRMS calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{F}_2$ [M^+] 564.2377, found 564.2397. Anal. Calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{F}_2$: C, 82.96; H, 5.35; N, 4.96. Found: C, 82.78; H, 5.43; N, 4.85.

Preparation of *m*-Tolyl(*p*-vinylphenyl)phenylamine (4**).** **4** was prepared by analogy to **1** from **4b** in yields of 66% for method 1 and 89% for method 2. Purification was accomplished by column chromatography on silica gel with hexanes: ^1H NMR (CD_2Cl_2) δ 7.35–7.25 (m, 4H), 7.18 (bd t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.13–7.01 (m, 5H), 7.18–6.88 (m, 3H), 6.70 (dd, $J = 10.8, 17.7$ Hz, 1H), 5.67 (d, $J = 17.7$ Hz, 1H), 5.13 (d, $J = 10.8$ Hz, 1H), 2.24 (s, 6H); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2) δ 147.75, 147.70, 147.6, 139.3, 136.3, 131.7, 129.3, 129.1, 127.0, 125.3, 124.3, 124.1, 123.4, 122.9, 121.8, 111.9, 21.8; HRMS calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}$ [M^+] 285.1512, found 285.1517. Anal. Calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}$: C, 88.38; H, 6.71; N, 4.91. Found: C, 88.08; H, 6.85; N, 4.69.

Preparation of 4-(*m*-Tolyl-3,5-difluorophenylamino)-4'-(3,5-difluorophenyl-*p*-vinylphenylamino)biphenyl (5**).** **5** was prepared by analogy to **1** from **5b** using method 2 in 78% yield. Purification was accomplished by column chromatography on silica gel with 20% toluene in hexanes: ^1H NMR (CD_2Cl_2) δ 7.62–7.51 (m, 6H), 7.43–7.37 (m, 2H), 7.29–7.13 (m, 6H), 7.05–6.96 (m, 3H), 6.92–6.75 (m, 2H), 6.57–6.34 (m, 4H), 5.86 (d, $J = 17.7$ Hz, 1H), 5.34 (d, $J = 10.8$ Hz, 1H), 2.24 (s, 6H); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2) δ 165.9, 165.7, 165.2, 165.0, 163.1, 162.8, 162.7, 162.5, 161.9, 161.7, 159.8, 159.6, 151.2, 151.0, 150.9, 146.8, 146.1, 144.8, 144.7, 144.6, 141.0, 140.4, 138.3, 136.8, 135.7, 131.4, 131.1, 130.0, 129.5, 128.7, 128.2, 128.1, 127.5, 127.3, 126.3, 125.8, 123.7, 121.6, 115.2, 104.4, 104.1, 98.2, 97.9, 96.9, 96.6, 96.2, 95.7, 95.4, 95.0, 21.8; HRMS calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{F}_4$ [M^+] 600.2174, found 600.2188. Anal. Calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{F}_4$: C, 77.99; H, 4.03; N, 4.68. Found: C, 77.89; H, 4.17; N, 4.52.

General Polymerization Procedure. The monomer (1.5 mmol, 500 mg to 1 g) was dissolved in a solvent mixture of 2 mL of toluene and 0.2 mL of THF. The solution was cooled to -78°C and the polymerization was initiated through injection of *n*-butyllithium (0.075 mmol, 46.9 μL of a 1.6 M solution in hexanes). The polymerization was allowed to proceed for 1 h at -78°C . The reaction mixture was poured into methanol to precipitate the polymer. The polymers were purified by redissolving in methylene chloride and reprecipitation into methanol several times and drying in vacuo. **P1**, **P2**, **P3**, and **P4** were prepared using this procedure. In the case of **P5**, the monomer was dissolved in 5 mL of THF and 3.075 mmol of *n*-butyllithium was added to initiate. During the purification of **P5**, an insoluble fraction was removed by filtration.

P1: 96% yield; ^1H NMR (CD_2Cl_2) δ 7.4 (bd), 7.1 (bd), 6.8 (bd), 6.5 (bd), 3.7 (bd), 3.4 (bd), 2.2 (bd, two overlapping signals), 1.6 (bd).

P2: 98% yield; ^1H NMR (CD_2Cl_2) δ 7.4 (bd), 7.1 (bd), 6.8 (bd), 2.3 (bd), 2.2 (bd), 1.6 (bd).

P3: 98% yield; ^1H NMR (CD_2Cl_2) δ 7.5 (bd), 7.2 (bd), 6.9 (bd), 6.5 (bd), 2.3 (bd), 2.2 (bd), 1.6 (bd).

P4: 96% yield; ^1H NMR (CD_2Cl_2) δ 7.2–6.5 (bd), 2.2 (bd, two overlapping signals), 1.6 (bd).

P5: 65% yield; ^1H NMR (CD_2Cl_2) δ 7.4 (bd), 7.0 (bd), 6.9 (bd), 6.4 (bd), 6.3 (bd), 2.2 (bd, two overlapping signals), 1.6 (bd).

Fabrication and Characterization of Light-Emitting Devices. Devices were fabricated on ITO-coated glass substrates (Donnelly Corp.) with a nominal sheet resistance of $20\ \Omega/\text{sq}$ which had been ultrasonicated in acetone, methanol, and 2-propanol, dried in a stream of nitrogen, and then plasma etched for 60 s. Polymer layers (40 nm) were formed by spin casting from chlorobenzene solutions (10 g/L). The second layer consisted of vacuum vapor deposited Alq (60 nm), which had been purified by recrystallization and sublimation prior to deposition. Mg cathodes (200 nm) were thermally deposited at a rate of 8 Å/s through a shadow mask to create devices $3 \times 5\ \text{mm}^2$ in area. Current–voltage and light output characteristics of the devices were measured in forward bias. Device emission was measured using a silicon photodetector at a fixed distance from the sample (12 cm). The response of the detector had been calibrated using several test devices, for which the total power emitted in the forward direction was measured with a NIST traceable integrating sphere (Labsphere). Photometric units of cd/m^2 were calculated using the forward output power and the electroluminescence spectra of the devices. Efficiencies were measured in units of external quantum efficiency (percent photons/electron). Cathode deposition and device characterization were performed in a nitrogen drybox (Vacuum Atmospheres).

Results and Discussion

Previous studies have suggested that polymers with nonpolar compact backbones exhibit higher hole mobilities and show improved performance as hole-transport layers in LEDs.^{1–6} Therefore, the monomers were designed to contain a styrene type functionality, which would permit anionic polymerization, yielding an all-hydrocarbon compact backbone (Figure 4). Electron-donating and electron-withdrawing substituents have been introduced on TPD to vary the redox potential of the hole-transporting moiety.

Monomer Synthesis. We have prepared different monovinylated TPD derivatives by an efficient three-step procedure based on palladium-catalyzed amination^{12–15} (Scheme 1). This methodology allows for independent selection of the substituent patterns of the four outer phenyl rings. The TPA monomer **4** was synthesized in a fashion similar to the TPD derivatives (Scheme 1).

In the last step of the monomer synthesis, the monovinyl compounds **1–5** were obtained by palladium-catalyzed vinylation. The desired products were prepared in high yield using the tin reagent **6**¹⁶ or an excess of the silicon reagent **7**¹⁷ (Scheme 1). Nickel-catalyzed

(12) Wolfe, J. P.; Rennels, R. A.; Buchwald, S. L. *Tetrahedron* 1996, 52, 7525.

(13) Wolfe, J. P.; Wagaw, S.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 7215.

(14) Driver, M. S.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 7217.

(15) Thayumanavan, S.; Barlow, S.; Marder, S. R. *Chem. Mater.* 1997, 9, 3231.

(16) McKean, D. R.; Parrinello, G.; Renaldo, A. F.; Stille, J. *Org. Chem.* 1987, 52, 422.

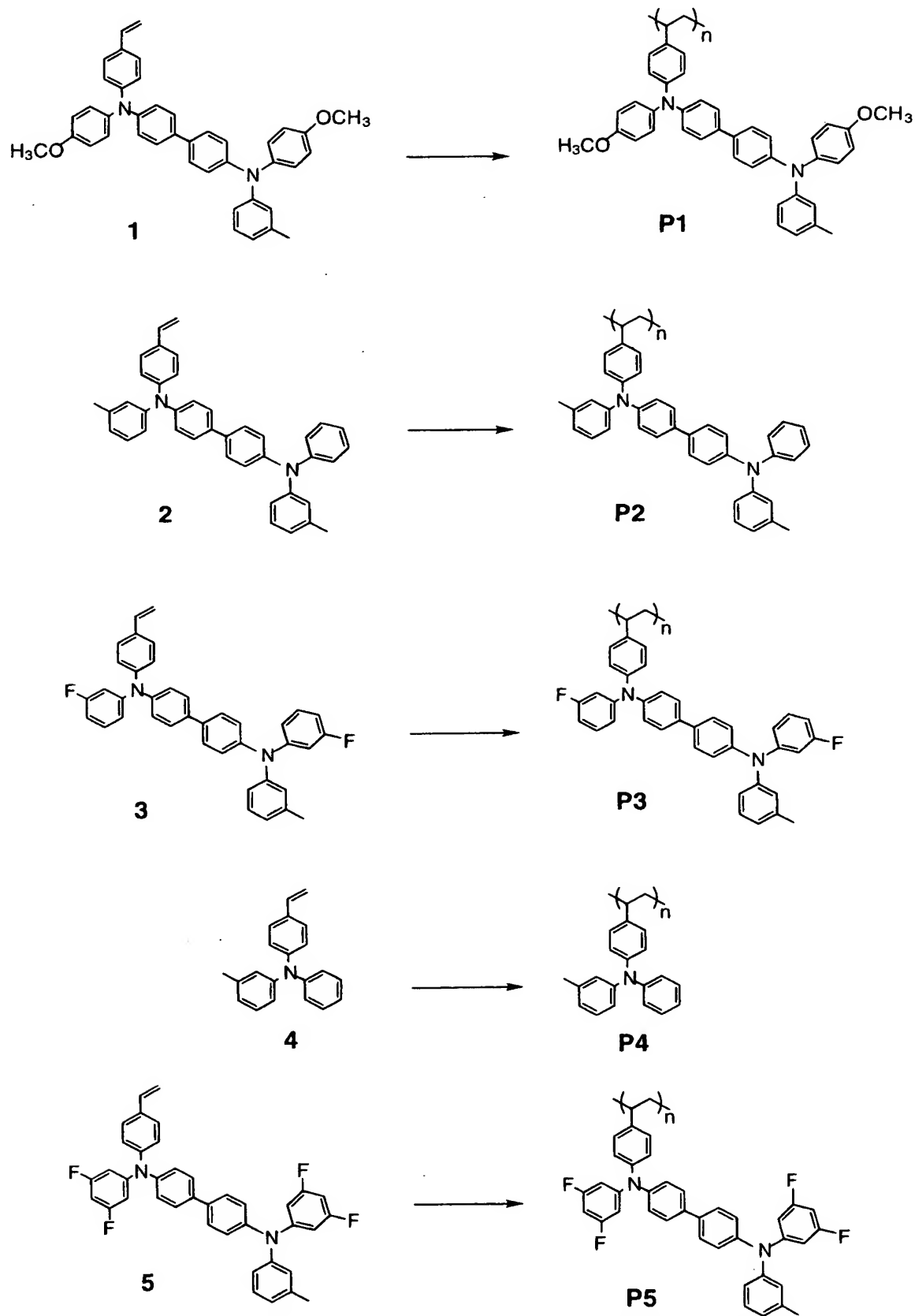
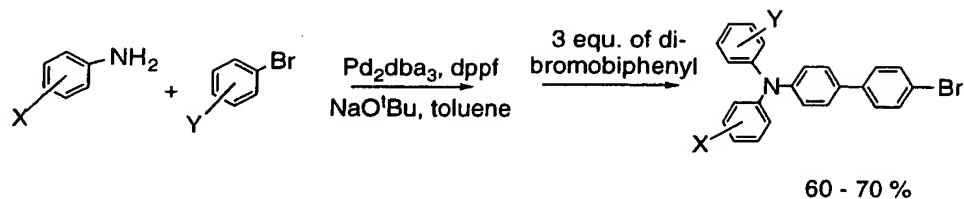


Figure 4. Structures of the synthesized hole-transporting polymers and the corresponding monomers.

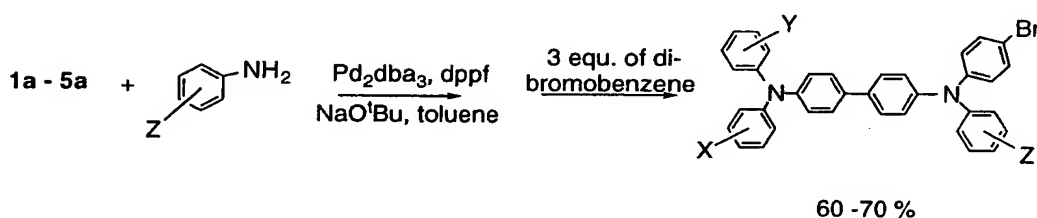
reaction of the bromo derivatives **1b–5b** with vinyl-Grignard^{18,19} did not result in formation of the desired

product. Another synthetic route toward **1–5** involves substitution of the bromine in **1b–5b** by an aldehyde

Schem 1



- 1a: Ar-X = *p*-methoxyphenyl, Ar-Y = *m*-tolyl
 2a: Ar-X = *m*-tolyl, Ar-Y = phenyl
 3a: Ar-X = *m*-fluorophenyl, Ar-Y = *m*-tolyl
 5a: Ar-X = 3,5-difluorophenyl, Ar-Y = *m*-tolyl

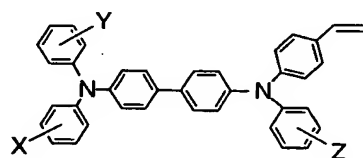


- 1b: Ar-X, Ar-Z = *p*-methoxyphenyl, Ar-Y = *m*-tolyl
 2b: Ar-X, Ar-Z = *m*-tolyl, Ar-Y = phenyl
 3b: Ar-X, Ar-Z = *m*-fluorophenyl, Ar-Y = *m*-tolyl
 5b: Ar-X, Ar-Z = 3,5-difluorophenyl, Ar-Y = *m*-tolyl

Method 1:
 vinyl-SnBu₃, 6
 Pd(PPh₃)₄
 BHT
 toluene reflux

1b - 5b

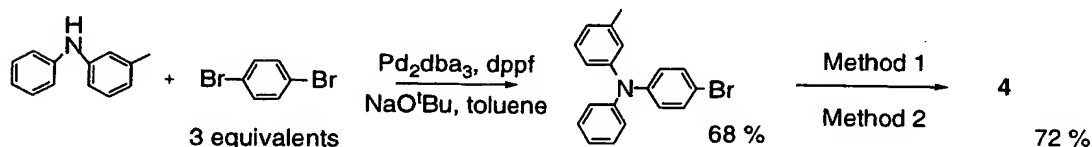
Method 2:
 3 equ. vinyl-SiMe(OEt)₂, 7
 3 equ. TBAF
 Pd(OAc)₂, P(*o*-tol)₃
 toluene reflux



70 - 90 %

- 1: Ar-X, Ar-Z = *p*-methoxyphenyl, Ar-Y = *m*-tolyl
 2: Ar-X, Ar-Z = *m*-tolyl, Ar-Y = phenyl
 3: Ar-X, Ar-Z = *m*-fluorophenyl, Ar-Y = *m*-tolyl
 5: Ar-X, Ar-Z = 3,5-difluorophenyl, Ar-Y = *m*-tolyl

Pd₂dba₃ = Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0), dppf = Bis(diphenylphosphino)ferrocene, BHT = 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol, TBAF = Tributylammoniumfluoride



4b

group via lithiation and quenching with dimethylformamide, followed by reaction of the aldehyde with the appropriate Wittig reagent or titanium reagent²⁰ to form

the vinyl group. The transformation of 1b-5b to 1-5 via the aldehyde, however, afforded considerably lower yields (approximately 40%) of the monovinyl product.

Table 1. Polymer Properties

polymer	yield ^a (%)	M_w^b	PDI ^b	T_g (°C)	T_{TGA}^c (°C)	λ_{max}^d (nm)
P1	96	15 700	1.28	132	408	360, 312
P2	98	11 150	1.13	151	400	358, 312
P3	98	15 100	1.16	147	414	353, 312
P4	96	5 000	1.09	104	397	307
P5	65	6 550	1.30	140	412	338, 315

^a Isolated yield. ^b Determined by gel permeation chromatography in methylene chloride versus monodispersed polystyrene standards. ^c Temperature of thermal decomposition determined by thermal gravimetric analysis and reported as temperature of onset of weight loss. ^d Absorption spectrum in methylene chloride solution.

Table 2. Redox Potentials of the HTL Polymers^a

polymers	polymers		model small molecules	
	$^1E_{1/2}^b$ (mV)	$^2E_{1/2}^c$ (mV)	$^1E_{1/2}^b$ (mV)	$^2E_{1/2}^c$ (mV)
P1	150	355	160	400
P2	280	480	260	510
P3	390	560	360	580
P4	$E_{ox} = 490, E_{red} = 380^d$		$E_{ox} = 550, E_{red} = 470^d$	
P5	490	590	510	660

^a Error of the measurement is estimated to ± 10 mV. ^b $^1E_{1/2} = E_{1/2}(M^+/M)$. ^c $^2E_{1/2} = E_{1/2}(M^{2+}/M^+)$. ^d Irreversible redox potential.

Polymerization. The anionic polymerization of monomers 1–4 was initiated by 0.05 equiv of *n*-butyllithium (*n*-BuLi) at -78 °C. In the case of monomer 5, the two fluorine substituents in the 3- and 5-position of the outer phenyl rings cause the para-hydrogens to be reactive toward strong bases. *n*-BuLi was observed to deprotonate the TPD core prior to initiating polymerization by a deuterium quenching experiment. The polymerization of the dianion was possible in a dilute THF solution and yielded the target polymer after quenching with methanol at -78 °C. The isolated yield of polymer P5 is lower than the yields of polymers P1–P4, because an insoluble fraction had to be removed by filtration. This insoluble material is presumably produced by cross-linking during the polymerization.

All of the resulting polymers exhibit high glass transition temperatures (T_g), high thermal stability (up to 400 °C by thermal gravimetric analysis), and good solubility. The polymers form high-quality transparent thin films upon spin casting, and the solutions and films fluoresce blue. The polymer properties are summarized in Table 1.

Cyclic Voltammetry. The redox potentials of the polymers have been determined by cyclic voltammetry in methylene chloride versus ferrocenium/ferrocene (Table 2). The cyclic voltammograms for polymers P1–P3 and P5 show two sequential one-electron processes, corresponding to removal of two electrons from each TPD unit. These redox potentials are similar to the redox potentials of the corresponding molecular compounds,¹⁵ demonstrating that incorporation of TPD into this kind of polymeric framework does not alter its redox behavior. The peak potentials in forward and reverse bias differ by approximately 59 mV, and the peak

Table 3. Device Characteristics versus Redox Potential of the Hole-Transporting Polymer for the Devices ITO/HTL/Alq/Mg

HTL polymer	$^1E_{1/2}^a$ (mV)	current density at 9 V (mA/cm ²)	max. ext quant efficiency (% photons/e ⁻)	light output at 10 V (cd/m ²)
P1	150	53.4	0.61	2300
P2	280	39.7	1.09	2900
P3	390	28.7	1.25	3700
P4	435 ^b	27.4	1.22	1800
P5	490	15.4	1.00	1000

^a $^1E_{1/2} = E_{1/2}(M^+/M)$; determined by cyclic voltammetry in methylene chloride solution versus ferrocenium/ferrocene. ^b Irreversible redox potential estimated from $(E_{ox} + E_{red})/2$.

currents in forward and reverse bias are of similar magnitude. This suggests that the redox potentials are reversible. The cyclic voltammogram for the TPA-based polymer P4 shows an irreversible redox process at a potential that is lower than the redox potential of the molecular TPA. Simple triarylamines without para-substitution are known to exhibit similar irreversible electrochemistry.²¹

The cyclic voltammetry measurements show that polymer P1 has the lowest barrier for oxidation at the ITO/HTL interface, but its radical cation is hardest to reduce at the HTL/Alq interface. Therefore, P1 should readily form radical cations at the ITO/HTL interface (Figure 1, reaction 1), but the reaction of these radical cations with Alq (hole injection into EL; Figure 1, reaction 2 and Figure 2a) and with Alq⁻ radical anions (direct formation of the Alq⁻ emissive state at the HTL/EL interface;⁹ Figure 1, reaction 3 and Figure 2b) should be disfavored. In the case of P5, the hole injection at the ITO/HTL interface should be disfavored, but the relevant redox reactions at the HTL/Alq interface should occur more readily. P2, P3, and P4 represent intermediate cases between P1 and P5.

The results of the solution phase cyclic voltammetry measurements herein expose the trends in redox behavior of the polymeric materials relative to each other. Electrochemistry has previously been shown to give qualitative estimates of energy levels in devices.⁹ Photoelectron spectroscopic analysis is currently in progress and should give quantitative solid-state energies.

Light-Emitting Diodes. Two-layer LEDs have been prepared using the polymers P1–P5 as hole-transport materials. The devices show typical Alq emission,²² resulting in green LEDs with a peak emission of 525 nm. Table 3 and Figure 5 summarize the device data.

The maximum external quantum efficiency increases substantially as the redox potential becomes more positive (compare P1, P2, and P3). Thus, this study suggests that higher external quantum efficiencies can be achieved with hole-transporting materials which are less electron-rich than the commonly used TPD. An optimum value for the HTL redox potential appears to exist around 400 mV versus ferrocenium/ferrocene (P3). If the redox potential is increased further than that, the energetic barrier for the reactions 2 and 3 (Figure 1) at the HTL/Alq interface is further decreased but the barrier for hole injection into the HTL (Figure 2)

(18) Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 4374.

(19) Nugent, W. A.; McKinney, R. J. *J. Org. Chem.* 1985, 50, 5370.

(20) Pine, S. H. *Org. React.* 1993, 43, 1.

(21) Yano, M.; Furuichi, M.; Sato, K.; Shiomi, D.; Ichimura, A.; Abe, K.; Takui, T.; Itoh, K. *Synth. Met.* 1997, 85, 1665.

(22) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* 1987, 51, 913.

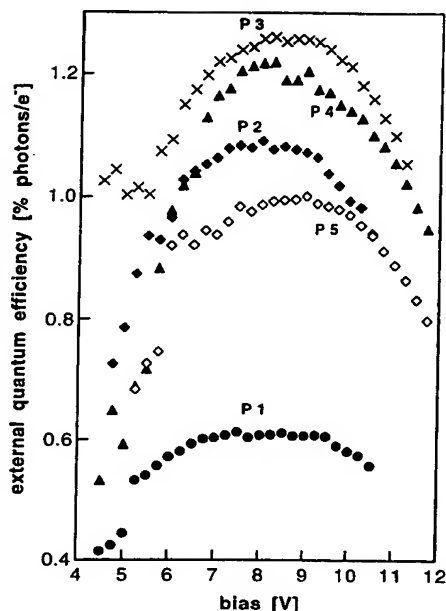


Figure 5. External quantum efficiency versus bias voltage for the devices ITO/HTL/Alq/Mg with polymers P1–P5 as hole-transport materials.

presumably becomes too high. This apparently causes the external quantum efficiency to decrease again (compare P3, P4, and P5).

Another possible explanation for decreased external quantum efficiencies at too high redox potentials could be the following: electron-withdrawing substituents decrease not only the HOMO energy but also, to a lesser extent, the LUMO energy of a compound.²³ A lower LUMO level of the hole-transport material could result in less efficient electron blocking at the HTL/Alq interface, which would decrease device efficiency.

The current density at 9 V decreases as the redox potential of the HTL increases (Table 3). This is consistent with an increase in the energetic barrier for hole injection from the ITO, and this same trend has been seen in previous work.²⁴

To test the stability of the devices, the LEDs were operated at 6 mA constant current (corresponds to 50 mA/m²) in a nitrogen-filled drybox. Constant current, which is the standard mode for testing OLED lifetimes, drives the same number of charge carriers through the devices with different HTL materials. The observed changes in external quantum efficiency are illustrated in Figure 6. The device with P1 as hole-transporting material was the least efficient at the beginning of the lifetime study, but in the end the device retained 60% of its initial efficiency after 1 h of continuous operation. Devices which contained P3, P4, and P5 decomposed rapidly. After 1 h the trend in performance was reversed with ITO/P1/Alq/Mg, showing the highest external quantum efficiency (Figure 6, Table 3). This observation is consistent with a previous study,⁸ where it was shown

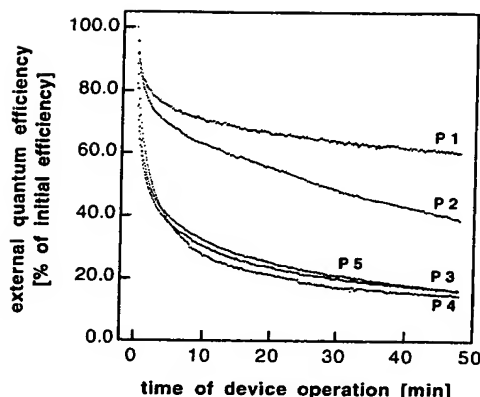


Figure 6. Lifetime study for the devices ITO/HTL/Alq/Mg with polymers P1–P5 as hole-transport materials.

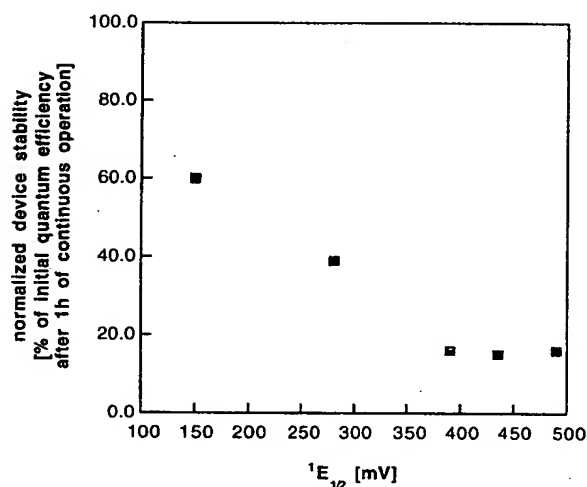
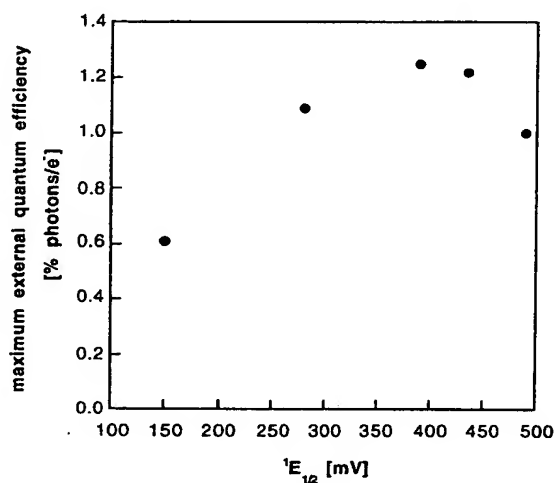


Figure 7. Device characteristics of a two-layer LED ITO/HTL/Alq/Mg versus the redox potential of the hole-transport polymer. ($E_{1/2}$ is reported versus ferrocenium/ferrocene.)

that device lifetime is strongly dependent on the redox potential of the hole-transport material.

Summary and Conclusions

We have developed an efficient protocol for the synthesis of a variety of soluble hole-transporting polymers which have compact nonfunctionalized backbones and

(23) Estimates of solid-state LUMO levels for different TPD derivatives have been presented at the 214th ACS meeting: Thayumanavan, S.; Barlow, S.; Marder, S. R.; Lee, P.; Anderson, J. D.; Armstrong, N. R.; Jabbour, G. E.; Kawabe, Y.; Morrell, M. M.; Shaheen, S. E.; Kippelen, B.; Peyghambarian, N. *ACS Meeting Abstr.* 1997, 214.

(24) Okutsu, S.; Onikubo, T.; Tamano, M.; Enokida, T. *IEEE Trans. Electron Devices* 1997, 44, 1302.

high glass transition temperatures. We have synthesized several hole-transport materials with differences in their redox potential, and we have investigated the effect of the redox potential on the performance of a two-layer LED. The device performance has been found to depend on the redox potential of the hole-transporting material, as illustrated in Figure 7.

This study shows that very electron-rich HTL materials yield devices with lower external quantum efficiencies. Devices containing HTL materials with a more positive redox potential exhibit higher external quantum efficiencies. This suggests that, providing that hole injection stays in good balance with electron injection in the device, facile hole injection from the anode into the HTL is not crucial for the overall device performance, and improved quantum efficiencies can be achieved through facilitating the redox reactions at the HTL/EL interface. Specifically, we have found that the redox behavior of unsubstituted TPD is not optimal for

the ITO/HTL/Alq/Mg LED configuration. Higher quantum efficiencies have been observed for polymers containing TPA and fluoro-TPD (**P4** and **P3**). Finally, device stability was found to depend on the redox potential of the HTL material: more electron-rich derivatives yield devices with improved lifetimes.

Acknowledgment. We thank Prof. Neal R. Armstrong, Dr. Stephen Barlow, Dr. S. Thayumanavan, and Prof. Ghassan E. Jabbour for very helpful discussions and Dr. Steven Barlow and Dr. S. Thayumanavan for providing samples of the molecular TPD derivatives. Financial support was received through the Center of Advanced Multifunctional Nonlinear Optical Polymers and Molecular Assemblies (CAMP) from the Office of Naval Research. NSF-AASERT student support through BMDO-AFOSR is gratefully acknowledged.

CM980614R

